

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

MECANISMOS DE HIDRÓLISE DE ÉSTERES XÂNTICOS

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de "Mestre em Ciências

VALDIR SOLDI

FLORIANÓPOLIS

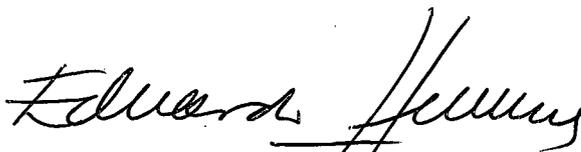
SANTA CATARINA - BRASIL

MAIO - 1982

M E C A N I S M O S D E H I D R Ó L I S E D E
E S T E R E S X Â N T I C O S

VALDIR SOLDI

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

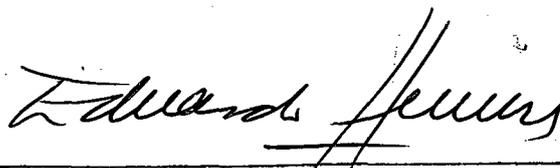


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.
Orientador



Prof. Luis Taylor Siedler, Ph. D.
Coordenador

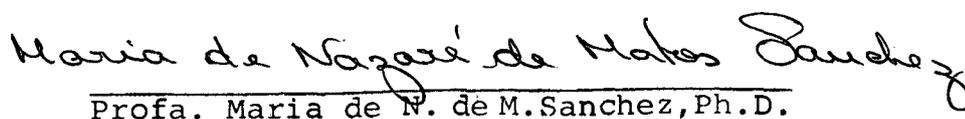
BANCA EXAMINADORA:



Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph. D.



Prof. Maria de N. de M. Sanchez, Ph.D.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Eduardo Humeres pela sua orientação na realização deste trabalho.

Aos colegas, Ricardo, Nito, Olímpio, Alfredo, Marta, Marilene, Célia e Ivan pela constante colaboração e apoio.

À Eliane L. Nunes pela colaboração prestada.

Aos colegas do Departamento de Química pelo incentivo.

A UFSC, ao FINEP e FIPEC pelo suporte financeiro.

À minha esposa MARLY
e ao meu filho RAFAEL

R E S U M O

Foi estudada a hidrólise de uma série de ésteres xânticos, $R_1OC(S)SR_2$, onde $R_1 = Et, Me$ -glucopiranosil-6 e $R_2 = etila, benzila, p$ -nitrobenzila e 2,4-dinitrofenil, a $35^\circ C$ em 20 % MeOH. Os perfis de pH mostram três tipos de mecanismos. Acima de pH c.a. 8 predomina um mecanismo de catálise básica específica. A hidrólise espontânea é observada a pH menor que c.a. 8 dependendo do $pK_a(RSH)$ do grupo que sai. A pH 4, $100^\circ C$, foi detectada catálise ácida específica.

A análise dos plotes de Bronsted com respeito às constantes catalíticas para cada processo e os pK_a 's dos grupos que saem, SR_2 , sugerem que:

- O mecanismo da catálise básica específica é $B_{AC}2$ sendo a etapa determinante da reação, a saída do grupo tiolato do intermediário tetraédrico formado quando seu pK_a é alto, mas muda para o ataque do nucleófilo hidroxila no caso de um grupo de saída tal como 2,4-dinitrofenila.
- A hidrólise espontânea (catalisada pela água) parece acontecer por uma mudança de mecanismo, dependendo do pK_a do grupo SR_2 . O plote de Bronsted mostra um mínimo a $pK_a(RSH)$ ao redor de 9.
- A catálise ácida específica apresenta um $\beta_{1g} = 0,24$ mas não existem suficientes dados para postular se o mecanismo é A1 ou A2.

A B S T R A C T

The hydrolysis of a serie of xanthic esters, $R_1OC(S)SR_2$, where $R_1 = Et, Me\text{-}glucopyranosyl\text{-}6$ and $R_2 = ethyl, benzyl, p\text{-}nitrobenzyl$ and $2,4\text{-}dinitrophenyl$ was studied at $35^\circ C$ in 20 % MeOH. The pH-rate profiles show three types of mechanisms. Above pH c.a. 8 predominate a specific basic catalysis mechanism. The spontaneous hydrolysis is observed at pH lower than c.a. 8 depending on $pK_a(RSH)$ of the leaving group. At pH 4, $100^\circ C$, a specific acid catalysis was detected.

The analysis of Bronsted'plots with respect to the catalytic constants for each process and to the pK_a 's of the leaving groups, SR_2 , suggests that:

- The mechanism for the specific basic catalysis is B_{AC}^2 where the rate-determining step is the departure of the thiolate group of the tetrahedral intermediate formed when its pK_a is high, but there is a change to the attack of the nucleophilic hydroxyl for the case when the leaving group is such as 2,4-dinitrophenyl.
- The spontaneous hydrolysis ("catalyzed" by water) seems to occur by a change in mechanism, depending on the pK_a of the SR_2 group. The Bronsted plot shows a minimum for a $pK_a(RSH)$ around 9.
- The specific acid catalysis shows a value of $\beta_{1g} = 0,24$ but the data are insufficient to postulate an A1 or A2 mechanism.

S U M Á R I O

	<u>PAG.</u>
1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Uso dos xantatos em síntese.....	1
1.2 - Uso dos xantatos em flotação.....	15
1.3 - Mecanismos de hidrólise de compostos relacionados	22
1.4 - Finalidade da tese.....	26
2 - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Equipamentos.....	30
2.2 - Reagentes.....	30
2.3 - Métodos cinéticos.....	40
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1 - Características dos perfis de pH.....	47
3.2 - Mecanismos de hidrólise de ésteres.....	60
3.3 - Hidrólise básica.....	64
3.4 - Hidrólise espontânea.....	78
3.5 - Hidrólise ácida.....	83
3.6 - Conclusões.....	87
BIBLIOGRAFIA.....	88

Í N D I C E D A S T A B E L A S

	<u>PAG.</u>
TABELA I - Reação de xantatos com trietilamina em presença de dissulfeto de carbono.....	2
TABELA II - Reação de xantatos com KSCSSMe na presença de dissulfeto de carbono.....	4
TABELA III - Produção de tióis a partir de haletos via xantatos.....	10
TABELA IV - Formação de tióis aromáticos a partir de aminas aromáticas via xantatos.....	11
TABELA V - Migração de 2-, 3- e 6- grupo tioltiocarbonil de sódio de metil α -D-glucopiranosido xantato.....	16
TABELA VI - Migração da posição 2 do grupo tioltiocarbonil de sódio de metil α -D-glucopiranosido do xantato.....	17
TABELA VII - Influência da eletrofilicidade do grupo alcoólico ou fenólico na estabilidade do carbonato de etila e acetil ésteres através do ataque do íon hidroxila.....	24
TABELA VIII - Constantes de pseudo primeira ordem da hidrólise ácida de tiolésteres e ésteres em 70 % (v/v) dioxano aquoso.....	25
TABELA IX - Velocidade de hidrólise de tioácidos e velocidade de troca de ^{18}O de ácidos carboxílicos.....	27

TABELA X	- Reatividades relativas para hidrólise (60 % v/v dioxano/água a 25°C).....	28
TABELA XI	- Comprimentos de onda para acompanhamento cinético dos ésteres xânticos estudados	42
TABELA XII	- Valores dos pKa's a 25°C dos tampões utilizados.....	44
TABELA XIII	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do etilxantato de etila (EXE) a 35°C e $\mu = 1$ (NaCl).....	48
TABELA XIV	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do etilxantato de benzila (EXB) a 35°C em 20 % dioxano aquoso.....	50
TABELA XV	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do etilxantato de p-nitrobenzila (EXNB) a 35°C em 20 % MeOH.....	52
TABELA XVI	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila (EXDNF) a 35°C em 20 % MeOH...	54
TABELA XVII	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila (MGXB) a 35°C em 20 % MeOH.....	56
TABELA XVIII	- Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de p-nitrobenzila a 35°C em 20 % MeOH.....	58

TABELA XIX	- Constantes de velocidade para a hidrólise de ésteres xânticos a pH = 4 em 20 % MeOH a 100°C.....	61
TABELA XX	- Constantes de velocidade de segunda ordem, da catálise básica específica de alguns ésteres xânticos a 35°C em 20 % metanol aquoso.....	68
TABELA XXI	- Valores de pKa(RSH) e σ^- para diferentes tiofenóis.....	71
TABELA XXII	- Valores dos parâmetros da equação de Hammett para a dissociação de diferentes ácidos.....	73
TABELA XXIII	- Constantes de velocidade para a hidrólise espontânea de alguns ésteres xânticos a 35°C em 20 % MeOH.....	79
TABELA XXIV	- Constantes de velocidade de segunda ordem, da hidrólise ácida de alguns ésteres xânticos a 35°C em 20 % metanol aquoso..	84

Í N D I C E D E F I G U R A S

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Distribuição do grupo xantato durante a xantação do metil α -D-glucopiranosido.....	14
FIGURA 2 - Efeito do potencial na flotação de calcopirita.....	20
FIGURA 3 - Efeito do pH do meio na flotação de sulfetos com isopropil xantato (4 mg/l) e ITK (4 mg/l) ou sua mistura com quartzo.....	21
FIGURA 4 - Espectro U.V. do etilxantato de benzila....	33
FIGURA 5 - Espectro U.V. do etilxantato de p-nitrobenzila	34
FIGURA 6 - Espectros de absorção dos íons 2,4-dinitrotiófenolato e 2,4-dinitrofenolato.....	36
FIGURA 7 - Espectro U.V. do 0-etilxantato de 2,4-dinitrofenilo.....	37
FIGURA 8 - Espectro U.V. do metil α -D-glucopiranosido-6-xantato de benzila.....	39
FIGURA 9 - Espectro U.V. do metil α -D-glucopiranosido-6-xantato de p-nitrobenzila.....	41
FIGURA 10 - Perfil de pH da hidrólise do EXE a 35°C....	49
FIGURA 11 - Perfil de pH da hidrólise do EXB a 35°C....	51
FIGURA 12 - Perfil de pH da hidrólise do EXNB a 35°C em 20 % MeOH aquoso.....	53
FIGURA 13 - Perfil de pH da hidrólise do EXDNF a 35°C em 20 % MeOH aquoso.....	55

FIGURA 14 - Perfil de pH da hidrólise do MGXB a 35°C em 20 % MeOH aquoso.....	57
FIGURA 15 - Perfil de pH da hidrólise do MGXNB a 35°C em 20 % MeOH aquoso.....	59
FIGURA 16 - Espectro U.V. dos produtos da reação de hidrólise do EXDNF.....	65
FIGURA 17 - Plote de $\log k_{OH^-}$ vs $pK_a(RSH)$ para a série de ésteres estudados.....	69
FIGURA 18 - Plote de $pK_a(X)$ vs σ^- para diferentes tiofenóis.....	72
FIGURA 19 - Diagramas de energia livre vs coordenada de reação, para a hidrólise básica de alguns ésteres xânticos pelo mecanismo $B_{AC}2$	75
FIGURA 20 - Plote de $\log k_{H_2O}$ vs $pK_a(RSH)$ de alguns ésteres xânticos em 20 % MeOH a 35°C.....	80
FIGURA 21 - Plote de $\log k_{H^+}$ vs $pK_a(RSH)$ para a série de ésteres xânticos estudados.....	85

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Uso dos xantatos em síntese

Os ésteres sulfurados são obtidos a partir da substituição de um ou mais átomos de oxigênio de ésteres carbônicos ($R_1O-COOR_2$) por enxôfre. Os xantatos ($R_1O-CSSR_2$) resultantes desta substituição são largamente usados na síntese de compostos relacionados. Um exemplo disso é a formação de tritio e ditiocarbonatos ou ainda preparação de mercaptanos.

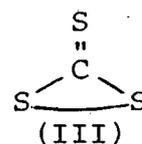
A obtenção de tritiocarbonatos do tipo ¹ (I, II e III) forma um amplo e recente campo de pesquisa sobre a utilidade sintética dos xantatos.



(I)



(II)



(III)

A reação entre O-alkilxantatos e trietilamina na presença de excesso de dissulfeto de carbono, produz o correspondente tritiocarbonato ² (Tabela I). Além disso, quando o metilxantato de metila reage com trietilamina e dissulfeto de carbono a temperatura ambiente, o dimetil tritiocarbonato é formado juntamente com pequenas quantidades de trietilmetilamônio metiltritiocarbonato. Estas observações mostram que $RS(CS)S^-$ reage com xantato para produzir tritiocarbonato. Metilxantato de metila reage vigorosamente com uma quantidade catalítica de $MeS(CS)SK$ formando o dimetil tritiocarbonato. Da mesma forma

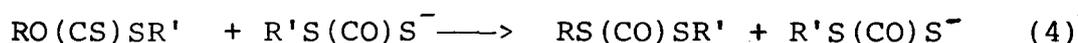
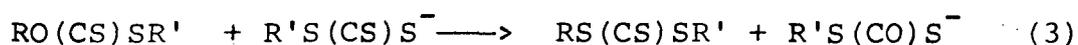
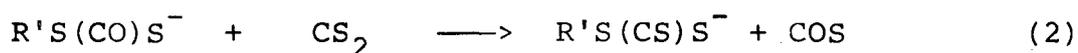
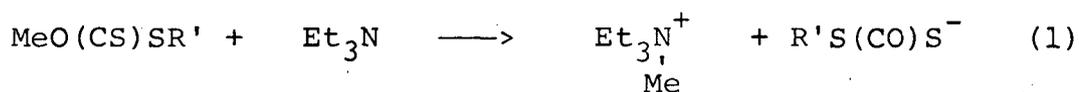
TABELA I - Reação de xantatos com trietilamina em presença de dissulfeto de carbono ^a.

Xantato	Condições de reação °C	Reação h	Rendimento de tritiocarbonato (%)
MeOCSSMe	100	0,7	94
MeOCSSEt	100	0,7	93
MeOCSSn-Pr	100	0,7	81
EtOCSSMe	130	6	76 ^b
EtOCSSEt	130	7	77
C ₆ H ₅ CH ₂ OCSSMe	100	0,5	84

a - Razão molar, xantato: CS₂:Et₃N = 1:2:0,2

b - Dimetil e dietil tritiocarbonato foram também produzidos

etil-, n-propil e i-propil-xantatos produzem tritio carbonatos (Tabela II) ². A ordem de reatividade dos xantatos (Me > Et > n-Pr >> i-Pr) parece indicar que a reação procede via ataque nucleofílico de MeS(CS)S⁻ ao grupo O-alkil dos xantatos. A reação de xantato com trietilamina na presença de dissulfeto de carbono pode ser assim simplificada (Reações 1 à 4):



Na reação (1) ocorre a alquilação da trietilamina com xantato produzindo um sal de amônio quaternário, o qual é então transformado no correspondente sal tritio carbonato (Reação 2). As reações (3) e (4) mostram o ataque nucleofílico de R'S(CO)S⁻ no xantato produzindo tritio e ditiolcarbonato respectivamente.

Tritio carbonatos cíclicos do tipo (III) são obtidos através de reações de epóxidos e epi-sulfetos com alquixantatos. Óxidos de cis e trans estilbeno são convertidos em trans e cis tritio carbonatos ³, respectivamente, em reação com metil xantato de potássio a temperatura ambiente e com rendimento de 67 e 18% (Reação 5). Esta reação permite a obtenção de meso e D,L-isômeros de 2,3-butanoditiol e compostos relacionados ⁴.

Vários mono e bistritio carbonatos foram sintetizados

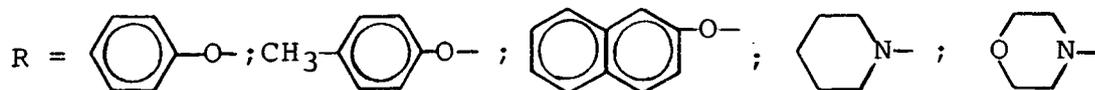
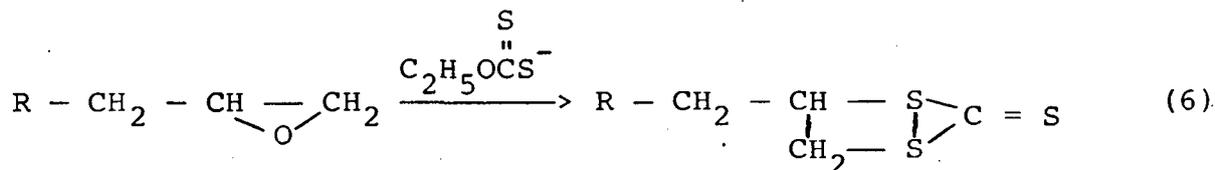
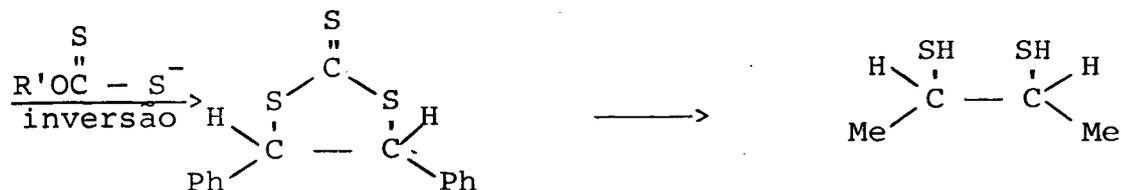
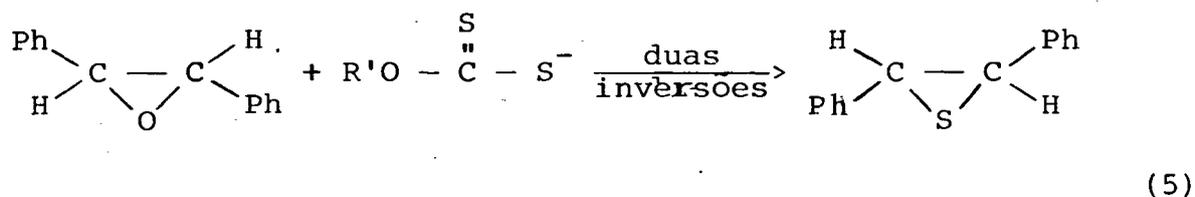
TABELA II - Reação de xantatos com KSCSSMe na presença de dissulfeto de carbono ^a.

Xantato	Condições de Reação °C	Reação min	Rendimento (%)		
			MeS- CSSMe	MeS- CSSR	RS- CSSR
MeOCSSMe	130	1	93	-	-
EtOCSSMe	130	15	26	47	22
n-PrOCSSMe	130	20	25	49	20
i-PrOCSSMe	130	240	28	41	13
EtSCSSMe	130	20	27	49	23

a - Razão molar, xantato: CS₂:KSCSSMe = 1:2:0,2. O DMF foi adicionado com um solvente homogeneizante por sobre 20 wt %.

pela reação correspondente (mono e bis-epóxido) com dissulfeto de carbono em presença de hidróxido de potássio (Reação 6) ⁵.

Outros compostos cíclicos como o 4-alkilideno-1,3-oxatiolano-2-tiono, -1,3-ditiolano-2-tiono, 1,3-oxatiolano-2-one, foram obtidos através da ciclização hidrolítica intramole

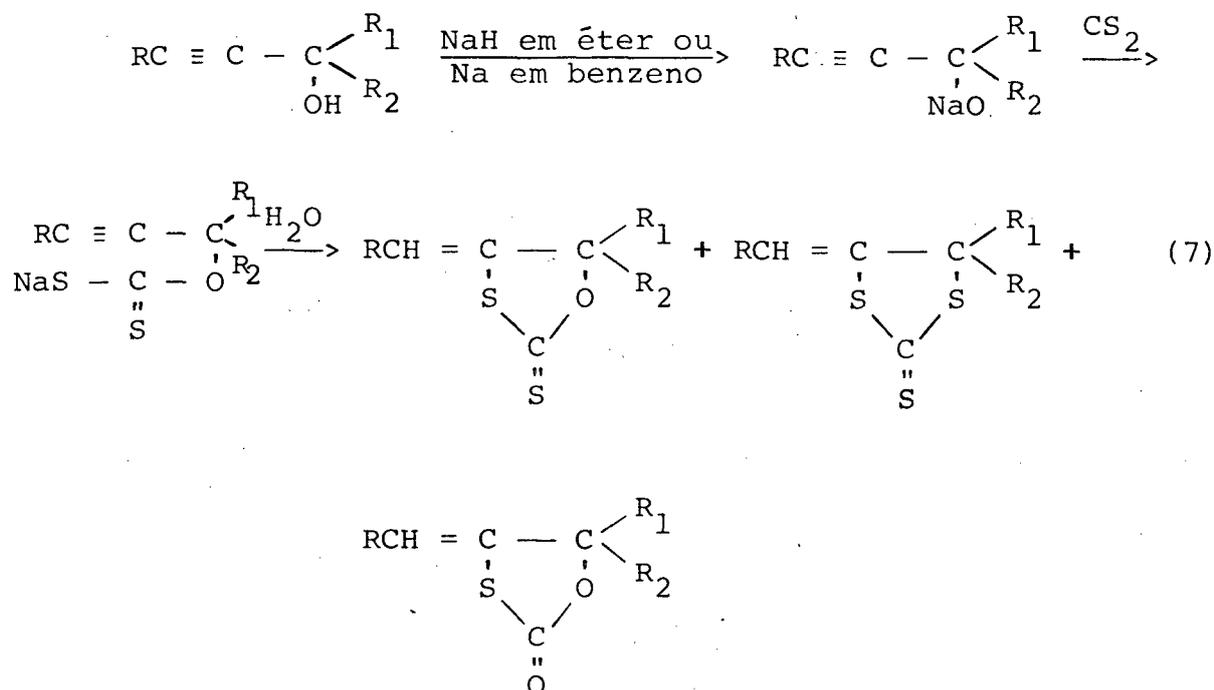


cular do α -acetileno xantato de sódio (Reação 7) ⁶. O excesso de CS_2 usado é a princípio responsável pela formação do tritio carbonato cíclico.

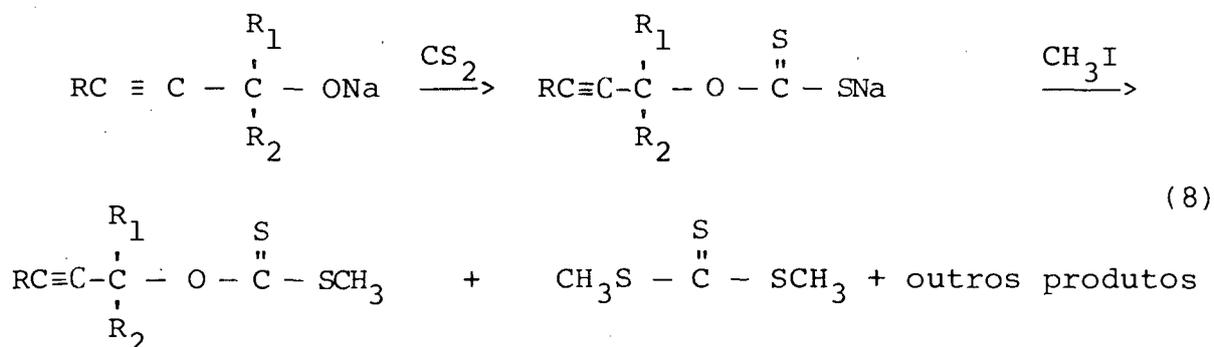
O dimetil tritio carbonato é um sub-produto da reação de preparação do α -acetinil xantato (Reação 8) ⁷.

O composto acima mencionado pode ser obtido no tra-

tamento de S-metil-0-3-fenil-2-propinil xantato com 0-etil xantato de potássio (Reação 9). O estudo mecanístico sugere que a



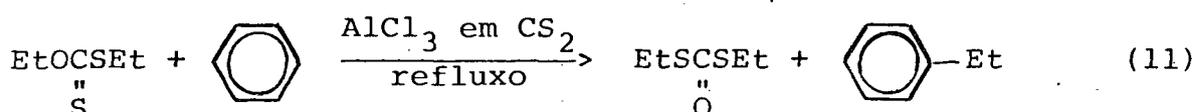
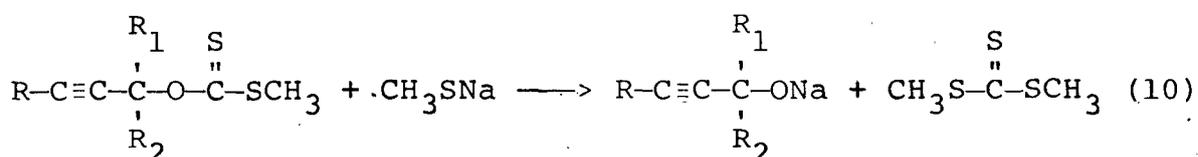
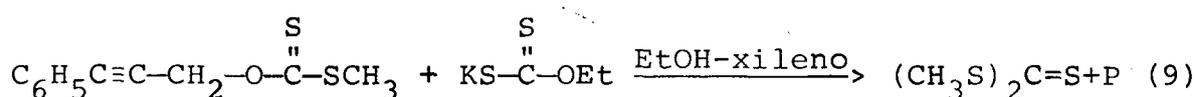
reação do α -acetinil xantato com metiltiolato de sódio é responsável pela obtenção do tritioarbonato (Reação 10).



Os tritioarbonatos foram sucessivamente obtidos em presença de quantidades catalíticas de hidróxido de potássio. O metóxido de potássio também pode ser utilizado com

bom rendimento.

Em reações de Friedel-Crafts usando xantatos, verificou-se inicialmente que eles se rearranjam a ditiolcarbonatos (Reação 11) ⁸. Na reação mencionada o etil S-etil xantato e benzeno foram dissolvidos em dissulfeto de carbono e, em presença de cloreto de alumínio, obteve-se o etil ditiolcarbonato e etilbenzeno. No entanto na análise cromatográfica dos pro

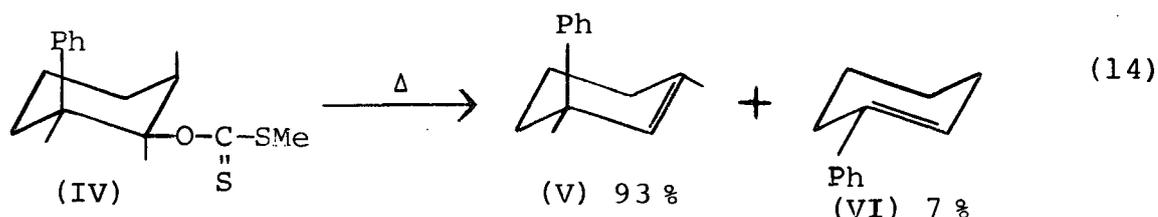
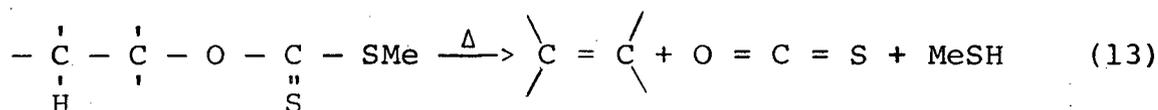
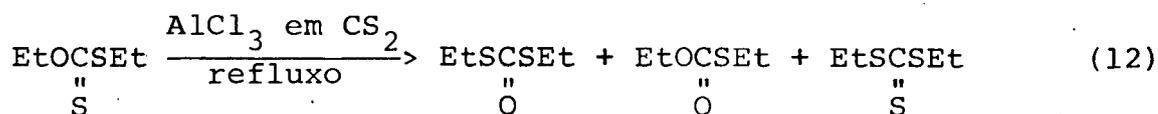


duos verificou-se o aparecimento do etil ditiolcarbonato e traços de etil tiolcarbonato e etil tritioarbonato (Reação 12).

O estudo mecanístico comparativo do rearranjo do éster tiônico para éster tiólico catalisado por ácidos de Lewis esclarece a reação anteriormente mostrada. O rearranjo de tionocarbonatos a tiolcarbonatos catalisado por $\text{BF}_3 \cdot \text{éter}$ ou por ácido toluenossulfônico e ainda de tionobenzoatos a tiolbenzoatos catalisado por $\text{BF}_3 \cdot \text{éter}$, mostram em seu mecanismo de reação o aparecimento de um íon carbônio através do qual o rearranjo

ocorre intermolecularmente. De acordo com este estudo, o rearranjo de xantatos a ditiolcarbonatos apresenta-se como uma reação intermediária na preparação de mercaptanos através de álcoois.

A reação de Chugaev (Reação 13) caracteriza a conversão pirolítica de alquil xantatos a olefinas. Esta conversão, assim como a decomposição de ésteres carboxílicos a altas temperaturas obedece a lei de velocidade de 1ª ordem e exibe entropia de ativação negativa. As reações de decomposição térmica



de xantatos^{9,10} e ésteres carboxílicos são eliminações cis e a apresentam um mecanismo similar. Para o xantato (IV) (Reação 14) o produto predominante obtido é a olefina (V), mostrando que o hi drogênio perdido na reação é cis com relação ao grupo xantato.

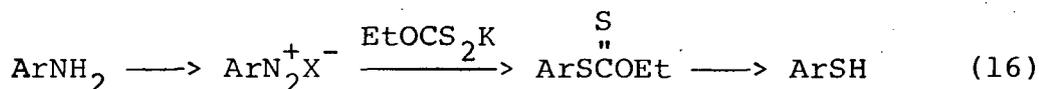
A produção de mercaptanos via xantatos^{1, 11-13} obedece a dois métodos gerais: hidrólise em meio básico e a redução usando-se particularmente LiAlH_4 .

Alcanos e arenotióis são obtidos dos respectivos

xantatos (Reações 15 e 16). Observa-se no entanto que os caminhos, pelos quais a reação ocorre, diferem, pois os alquil xantatos são normalmente preparados de haletos de alquila (Tabela III) ¹ enquanto que derivados aromáticos são obtidos de sais de diazônio (Tabela IV) ¹.

Para compostos aromáticos a hidrólise de xantatos é feita usando-se hidróxido de sódio ou potássio, visto que muitos substituintes são inativos ao íon hidróxido, sob as condições necessárias à hidrólise.

A preparação de mercaptanos a partir de tiolés teres é geralmente um processo desvantajoso, porque pode ocorrer oxidação e algumas vezes a polimerização em reações de hidrólise alcalina ¹¹.



Xantatos de titânio III podem ser obtidos ¹⁴ reagindo-se cp_2TiCl (cp = 1-ciclopentadienil) e NaS_2COR (R = CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ e $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) (Reação 17). Estes complexos possuem propriedades paramagnéticas que variam com a temperatura evidenciando a interação spin-spin entre átomos de titânio.

O estudo sobre a migração do grupo tioltiocarbonil de metil α -D-glucopiranosido xantato tem sido relevante

TABELA III - Produção de tióis a partir de haletos via xantatos^a.



Haletos	Tiol	Rendimento de tiol (%)	Agente de decomposição de xantato
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	84 ^b	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	85 ^b	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	78 ^b	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
PhCH_2Cl	PhCH_2SH	85 ^b	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{SH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}-\text{COOH}$	62 ^d	NH_3
$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	73 ^c	LiAlH_4
$\text{Ph}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{Ph}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{SH}$	64 ^c	LiAlH_4
$\text{Ph}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{Ph}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{SH}$	87 ^d	LiAlH_4
$\text{Ph}\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OH}$	$\text{Ph}\overset{\text{SH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{OH}$	70 ^d	LiAlH_4

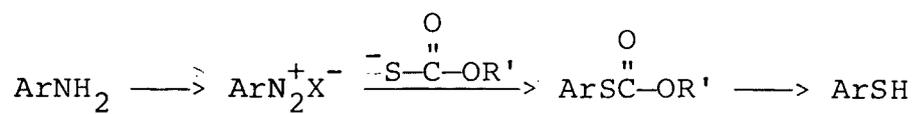
a - Referência 1

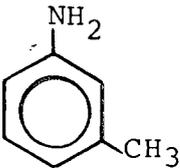
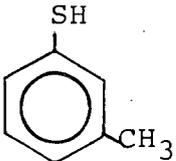
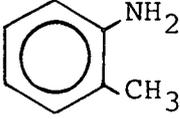
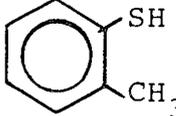
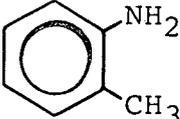
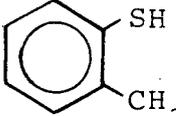
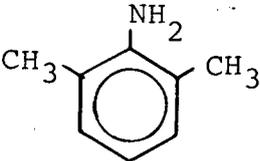
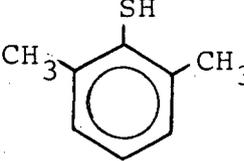
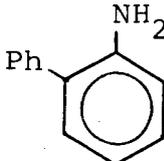
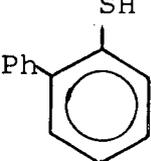
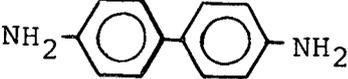
b - Rendimento baseado somente em xantato

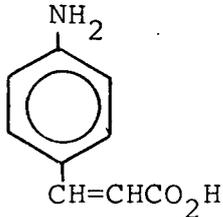
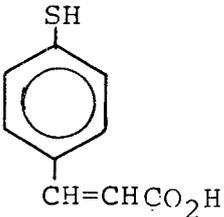
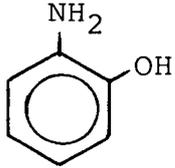
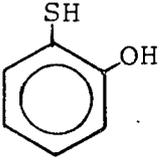
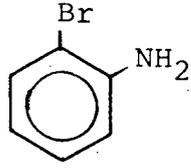
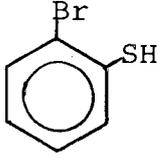
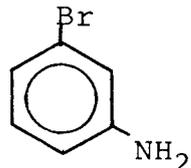
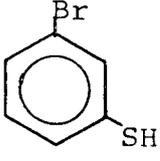
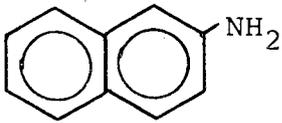
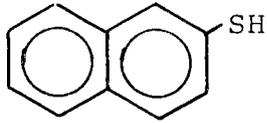
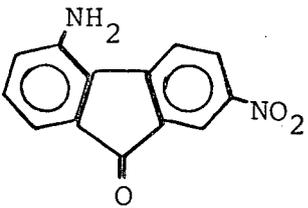
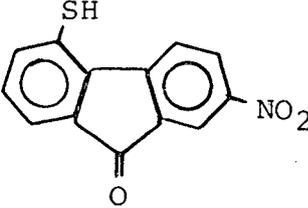
c - Xantato foi isolado e purificado

d - Xantato não foi isolado

TABELA IV - Formação de tióis aromáticos a partir de aminas aromáticas via xantatos ^a.



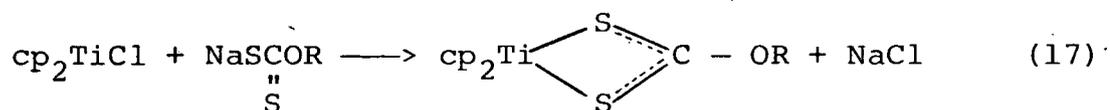
Anilina	Tiol	Rendimento (%)	Agente de decomposição
		63 - 75	OH^-
		89	LiAlH_4
		37	OH^-
		86	LiAlH_4
		84	LiAlH_4
		50	OH^-

Anilina	Tiol	Rendimento(%)	Agente de decomposição
		30	OH
		64	LiAlH ₄
		55	OH ⁻
		50	OH ⁻
		62	OH ⁻
		45	OH ⁻

a - Referência 1

durante várias décadas. Resultados provenientes desses estudos tem facilitado o isolamento de carboidratos e tem sido de interesse comercial por que facilita a cristalização e separação de compostos. Recentemente Trimnell e Willard ^{15,16} esclareceram aspectos desta migração, possibilitando com isso, observar alterações quanto a solubilidade e cristalização dos compostos.

Metil α -D-glucopiranosido foi tratado com hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono na proporção de 2:2:1, sendo então a mistura benzilada. A produção de éster xântico foi acompanhada a 355 nm e os resultados, mostrados na figura 1, indicam que o crescimento do grau de substituição (G.S.) é qua



se linear durante a primeira hora e praticamente constante daí em diante.

Com a preparação de amostras autênticas dos isômeros 2-, 3- e 6- (S-benzilxantatos) estudou-se ¹⁵ a distribuição dos vários xantatos isômeros em termos de contribuição molar para o valor total do G.S. mostrado (Figura 1). Durante os primeiros minutos de xantação, a substituição secundária (soma dos isômeros 2 e 3) e a substituição primária (isômero 6) são quase iguais. No entanto após várias horas a substituição primária é da ordem de 3 vezes maior do que a secundária.

Porções preparadas de cada isômero foram encubadas em 18% de hidróxido de sódio por 30 min a 25°C, sendo

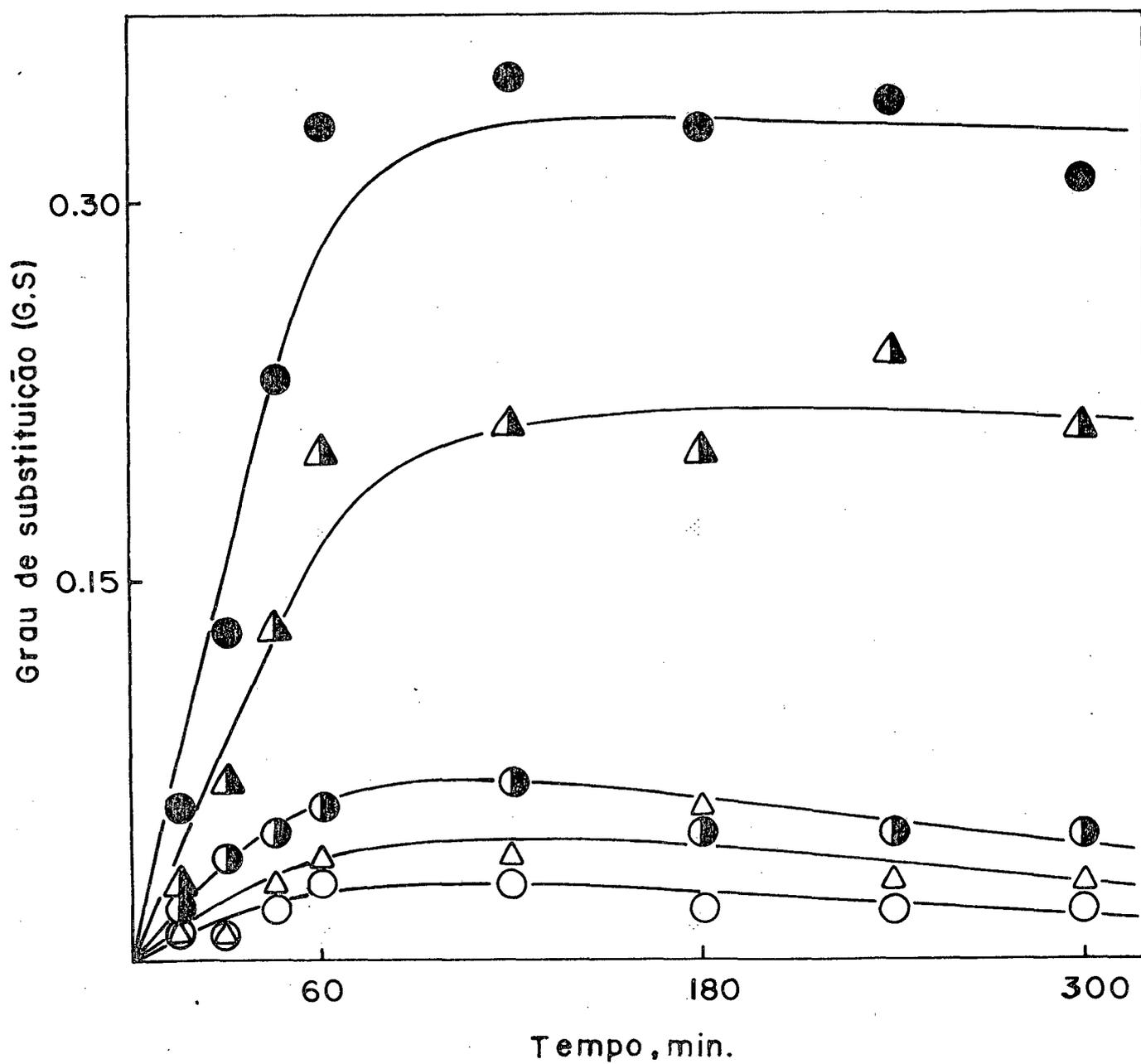


FIGURA 1 - Distribuição do grupo xantato durante a xantação do metil α -D-glucopiranosido; ○ - isomero 3; △ - polixantatos; ◐ - isomero 2; ▲ - isomero 6; ● - G.S. total.

após neutralizadas e rebenziladas. Os resultados (Tabela V) mostram que com os isômeros 2 e 3 ocorre uma migração extensiva, dando 85 e 77% do isômero 6, respectivamente. O isômero 6 experimentou uma pequena mudança, sendo que 88% foi recuperado na forma de 6-(S-benzilxantato).

Esta migração ao carbono 6 altera substancialmente a solubilidade do éster xântico, permitindo com isso uma rápida cristalização em benzeno¹⁶. Este aspecto se torna muito importante tendo em vista as dificuldades de se obter o produto final.

Através de um estudo detalhado feito com o isômero 2 (Tabela VI) investigou-se a possibilidade da existência de migração intramolecular do grupo tiolcarbonila de sódio. Já que se observa uma maior proporção do isômero-3 presente (30 min) antes da apreciável migração para a posição 6, isto significa que a transferência do substituinte de 2 para 3 e 6 ocorre provavelmente intramolecularmente. A presença de pequenas proporções de polixantatos indica que alguma transferência intramolecular também ocorre.

1.2 - Uso dos xantatos em flotação

A flotação, cuja utilização industrial na separação de minérios já se estende por várias décadas¹⁷, é um processo de separação baseado nas condições em que uma partícula sólida se equilibra numa interface gás-líquido. Apresenta atualmente um campo de estudo onde se busca novos métodos que possibilite maior eficiência nos processos de separação mineral e a compreen

TABELA V - Migração de 2-, 3- e 6-grupo tioltiocarbonil de sódio de metil α -D-glucopiranosido xantato ^a.

Isômero tratado com xantato	Distribuição do grupo xantato após o tratamento (%)			
	2-	3-	6-	Polixantato ^b
2-	3	1	85	8
3-	11	8	77	4
6-	4	5	88	3

a - Os xantatos foram tratados com 18% de hidróxido de sódio por 30 min a 25°C.

b - Mais que um grupo xantato por molécula de metil α -D-glucopiranosido.

TABELA VI - Migração da posição 2 do grupo tiolcarbonil de sódio do metil α -D-glucopiranosido xantato ^a.

Duração do tratamento (min)	Distribuição do grupo xantato durante o tratamento(%)			
	2-	3-	6-	Polixantatos
0	80	3	9	8
30	43	19	20 ^b	18
60	13	14	62	11
90	7	12	56	25

a - Os xantatos foram tratados com 18% de NaOH por 90 min a 5°C.

b - Acredita-se conter algum isômero 4.

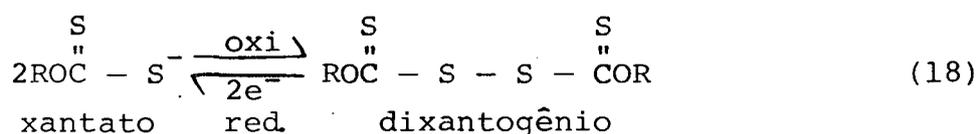
são do mecanismo que define o processo.

A interface sólido-líquido-ar formada, pode ser modificada pela ação de certas substâncias como (xantatos, ditiósfatos, tionocarbonatos, etc) denominadas de coletores, uma vez que estes são adsorvidos pela superfície do sólido a flotar¹⁸⁻²⁰. Esta ação modifica o ângulo de contato que é formado na interface do qual depende o maior ou menor rendimento no processo de flotação. Por muitos anos o ângulo de contato na interface gás/sólido/solução aquosa tem sido empregado como uma medida da hidrofobicidade da superfície mineral. Em geral, experimentos sobre ângulo de contato e flotação têm envolvido a determinação destas propriedades como uma função da concentração de coletor na interface ar-solução saturada. Estas técnicas não permitem a determinação da extensão da cobertura da espécie coletora na superfície mineral. O controle do potencial de eletrodo entre o mineral e a solução do coletor facilita o estudo das reações na superfície a ser investigada e a superfície coberta pode ser determinada por técnicas eletroquímicas²¹⁻²³. Estas técnicas são aplicadas no estudo da interação de xantatos com sulfetos minerais²³.

Demonstrou-se por espectroscopia e por métodos eletroquímicos que o xantato na pirita produz dixantogênio por oxidação (Reação 18)^{20,23}. O ângulo de contato é determinado como sendo uma função do potencial do eletrodo e da quantidade das diferentes formas de xantato resultantes da interação com a superfície mineral. A baixos potenciais a pirita é hidrofílica e o ângulo de contato é zero. A altos potenciais, onde o dixan-

togênio é formado, o ângulo aumenta com o aumento do potencial. Os ângulos máximos atingidos foram 40°, 75° e 90° para metil, etil e butil xantatos, respectivamente ²³. Os potenciais nos quais a pirita começa a flotar foram determinados para o etil e butil xantatos e correspondem às regiões onde quantidades significantes de dixantogênio são formados na pirita ²³. Experimentalmente e em presença de oxigênio, observou-se a pirita flotar a potenciais 0,15 e 0,06 V com etil e butil xantato, respectivamente. Já para a galena, os potenciais observados foram 0,06 e 0,00 V para etil e butil xantato com ângulos de contato de 40° e 55°, respectivamente.

O efeito do potencial na flotabilidade da cal



copirita foi estudado por Heyes ²⁴. Ele observou que o aumento do potencial implica no aumento da porcentagem de recuperação do mineral (Figura 2). Os testes efetuados por Heyes mostram ainda a relação da flotabilidade da pirita com o tamanho das partículas, o pH, o gás utilizado (O₂ ou N₂) e outros. Por ser naturalmente flotável, a calcopirita não é influenciada pelo uso do etilxantato de potássio como coletor.

Um estudo comparativo da atividade e seletividade de xantatos e tionocarbamatos foi realizado por Glemobtskii em flotação de sulfetos ²⁵. A flotação de sulfetos com isopropilxantato e O-isopropil N-metiltionocarbamato (ITK) em função do pH (Figura 3) indica que tionocarbamato é mais seletivo que

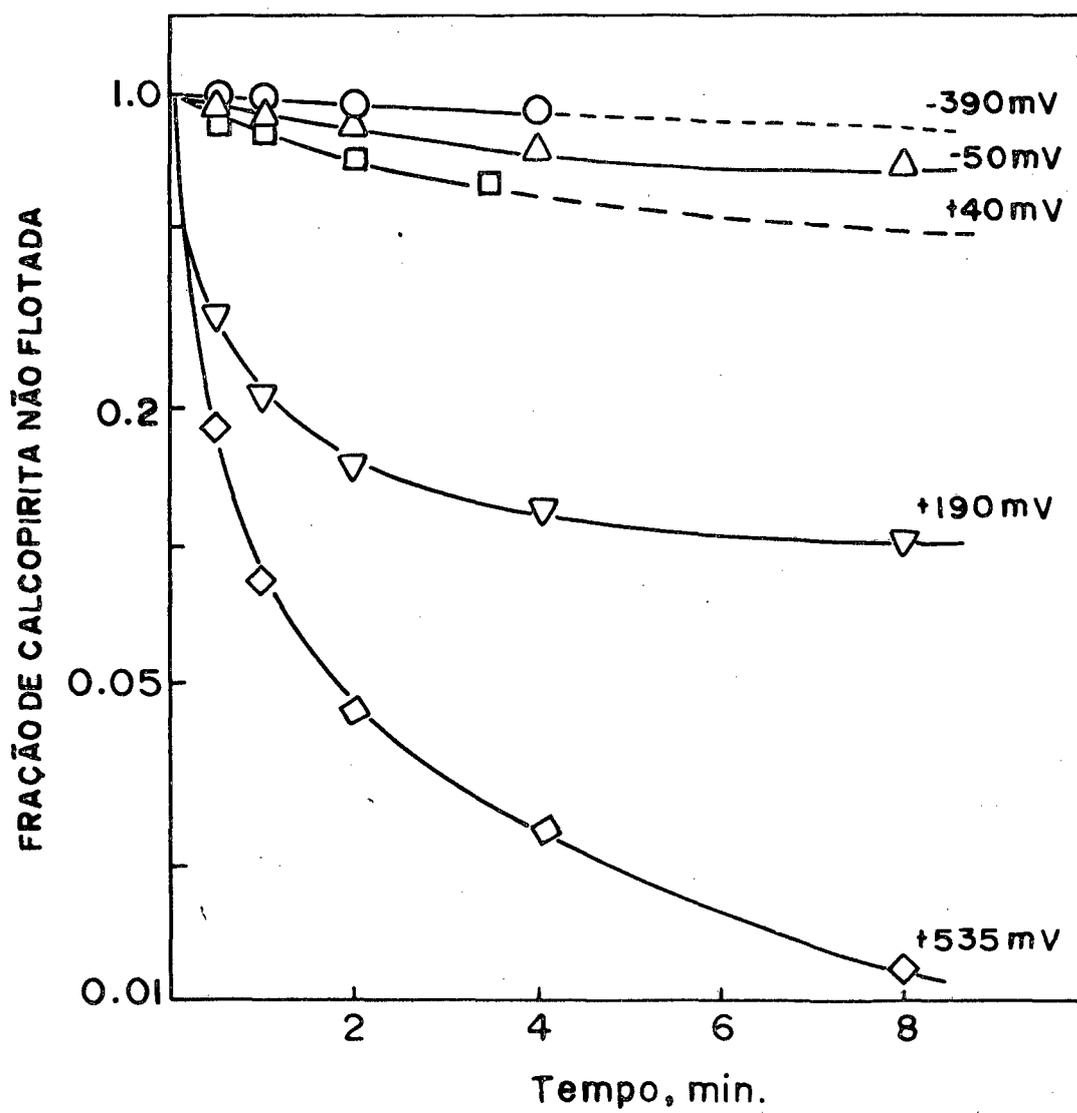


FIGURA 2 - Efeito do potencial na flotação de calcopirita.

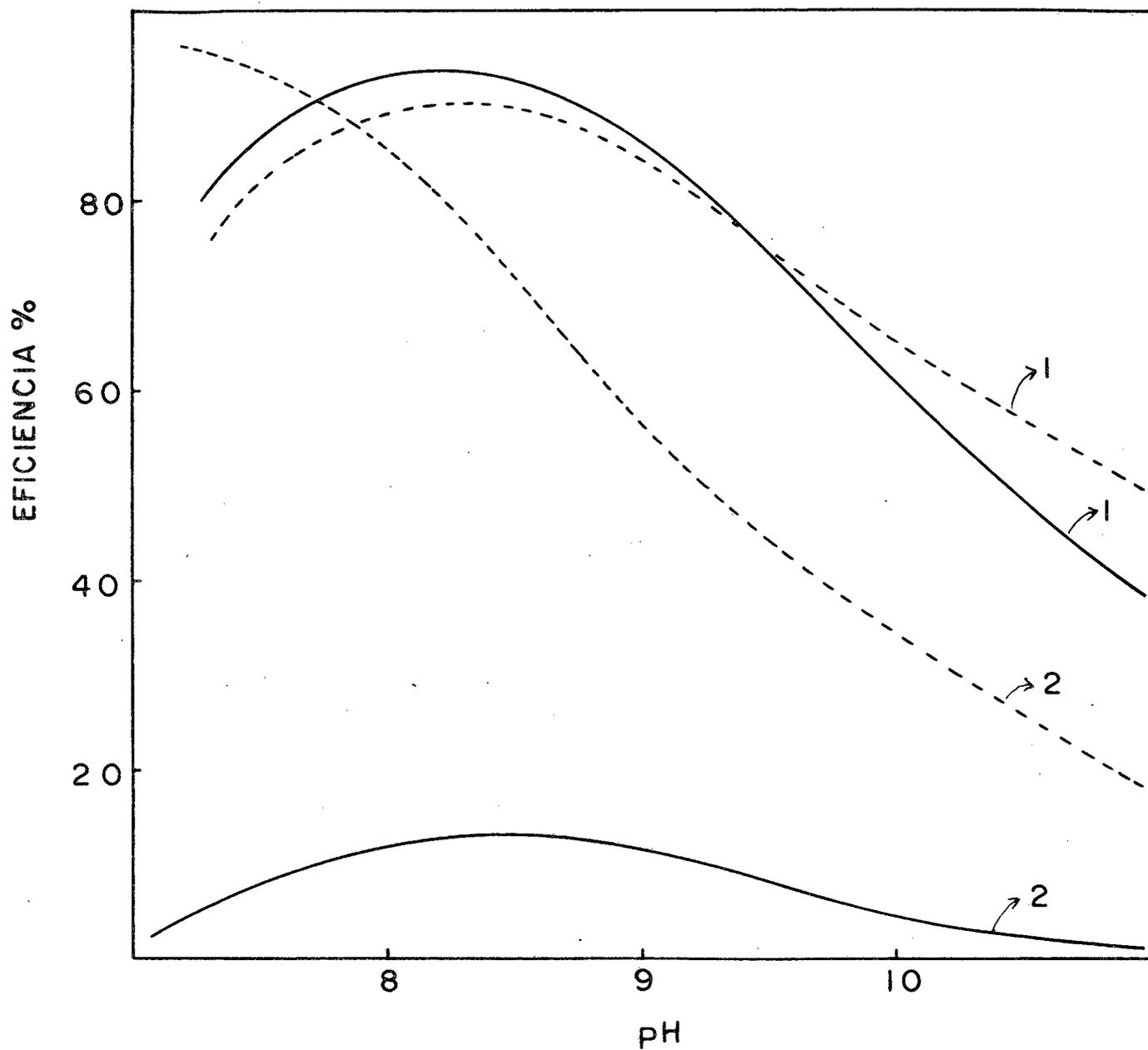
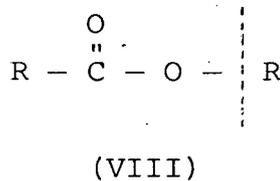
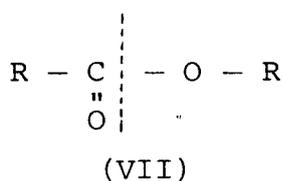


FIGURA 3 - Efeito do pH do meio na flotação de sulfetos com iso propilxantato (4 mg/l) e ITK (4 mg/l) ou sua mistura com quartzo: (1)-calcopirita: (2)-pirita; (—)-ITK; (----)-xantato.

o xantato, tendo em vista que somente o ITK separa os dois minerais. A explicação para isto é que o xantato é retido firme-mente na superfície da pirita enquanto que o tionocarbamato é adsorvido muito fracamente e reversivelmente (adsorção física). Na calcopirita os dois coletores são firmemente retidos na superfície, sendo que somente pequenas porções são lavadas. Este estudo permite dizer claramente que neste processo de flotação a maior atividade e seletividade é inerente ao tionocarbamato.

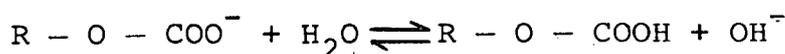
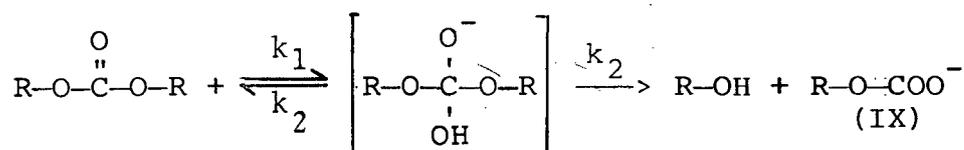
1.3 - Mecanismos de hidrólise de compostos relacionados

A hidrólise de ésteres acontece preferencialmen-
te ⁹ através da quebra da ligação acil-oxigênio (VII) ou alquil-oxigênio (VIII). No primeiro caso acontece uma substituição nu-
cleofílica (-OH ou -OR) no carbono acil e no segundo a reação
pode ser considerada como um substituição nucleofílica (-OH por
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-R} \end{array}$) no carbono alquil.

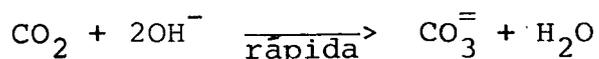
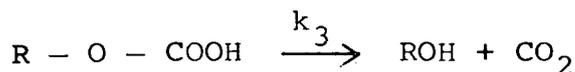


A hidrólise alcalina de carbonatos ^{26,27} parece acontecer por um ataque nucleofílico sobre o carbono carboníli-
co (Reação 19) pelos íons OH⁻ formando um intermediário monoal-
quilcarbonato (IX) seguido da eliminação do grupo alcóxido ou
fenóxido.

As constantes de segunda ordem da hidrólise alcalina do etilcarbonato de etila e etilcarbonato de fenila são $4,67 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $0,4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Observa-se que a eletrofilicidade do grupo alcoólico ou fenólico tem um grande efeito na velocidade de hidrólise (Tabela VII) ^{27,28}. O aumento da velocidade parece ser resultado do crescimento da polarização do átomo de carbono carbonílico facilitando com isso o ataque do íon hidroxila.



(19)



A hidrólise ácida de ésteres tiolcarboxílicos é mais lenta que seus análogos oxigeno-ésteres por um fator entre 20 a 30 vezes, porém, somente uma pequena diferença existe na hidrólise alcalina, exceto quando o efeito estérico diminui a velocidade de hidrólise de ésteres carboxílicos ²⁸. A tabela VIII ilustra o estudo sobre o efeito dos grupos aromáticos e alifáticos na parte acil e alquil. A diferença entre as constantes de

TABELA VII - Influência da eletrofilicidade do grupo alcoólico ou fenólico na estabilidade do carbonato de etila e acetil ésteres através do ataque do íon hidroxila.

Éster	pka do ROH	$10^2 \times k(\text{C.M}^{-1}.\text{Min}^{-1})$ (25°C)
p-nitrofenil etil carbonato	6	534
Fenil etil carbonato	10	42
Dietil carbonato	16	7,0
p-Nitrofenil acetato	6	2667 (22°C)
Fenil acetato	10	-
Etil acetato	16	9,3 (21°C)

a - Referência 27

TABELA VIII - Constantes de pseudo primeira ordem da hidrólise ácida de tiolésteres e ésteres em 70% (v/v) dióxano aquoso ^a.

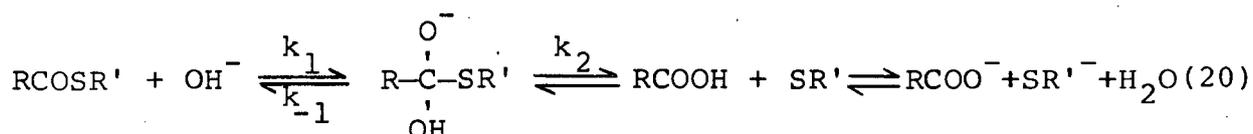
Éster	$k_1 \times 10^6 \text{ (Min}^{-1}\text{)}$		$k_1 \text{ (X=0)}/k_2 \text{ (X=S)}$	t (°C)
	(X=S)	(X=O)		
$\text{CH}_3\text{COXC}_2\text{H}_5$	1,8	51	28	40
$\text{CH}_3\text{COXC}_6\text{H}_5$	7,5	60	8	45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COXC}_2\text{H}_5$	2,8	21	8	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COXC}_6\text{H}_5$	5,3	9,5	1,8	100

a - Referência 28

velocidade do tioléster e éster diminui quando o primeiro e o segundo grupo aromático são introduzidos. A diminuição dos valores de k_0/k_S se assemelham aos resultados com tioácidos e anidridos (Tabelas IX e X).

A velocidade de hidrólise alcalina de tiolésteres é muito similar a de oxigeno-ésteres. Etil tiolobenzoato foi hidrolisado em 50% de dioxano a 25° sendo que $k_2 = 4,33 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, etil benzoato com $k_2 = 4,83 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O p-nitrofenil tionbenzoato e p-nitrofenil-benzoato hidrolisados ²⁹ a 25°C, $\mu = 0,1$ e 20% v/v CH_3CN possuem $k_2 = 0,172$ e $1,45 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente.

O mecanismo de hidrólise alcalina de tiolésteres (Reação 20) ocorre através da fissão da ligação C - S com forma



ção de um intermediário tetraédrico e a posterior decomposição a produtos.

1.4 - Finalidade da tese

O trabalho foi desenvolvido com o intuito de se conhecer primeiramente como se comportam os ésteres xânticos em reações de hidrólise em todo o perfil de pH, considerando que não existem na literatura dados sobre seu comportamento. Em especial foi estudado o efeito da mudança das características do

TABELA IX - Velocidade de hidrólise de tioácidos e velocidade de troca de ^{18}O de ácidos carboxílicos ^a.

	Catálise ácida (70 ^o) $k_2 \times 10^3 (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Espontânea (70 ^o) $k_1 \times 10^5 (\text{s}^{-1})$	Catálise básica (70 ^o) $k_2 \times 10^4 (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
CH_3COSH	4,25	5,4	1,6 (90 ^o)
CH_3COOH	38,5	0,25	0,2 (100 ^o)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$	0,2	3,3	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,25	-	-

a - Referência 28

TABELA X - Reatividades relativas para hidrólises. (60% v/v dióxido de etileno/água a 25°) ^a.

Anidrido	k_s/k_o	
	Espontânea	Catálise ácida
$\text{CH}_3\text{COSOCH}_3$	0,5	pequena
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSOC}_6\text{H}_5$	3	0,4

a - Referência 28

grupo que sai. Esta informação é importante para:

- caracterizar seu mecanismo pela comparação com compostos relacionados,
- comparar a reação de hidrólise com a de aminólise,
- caracterizar o estado de transição da etapa determinante da reação,
- racionalizar as reações em que os xantatos são usados como intermediários de síntese e
- otimizar seu uso como coletores de flotação.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos

As medidas cinéticas e espectros de absorção foram obtidos mediante um espectrofotômetro UV-VIS Varian, modelo 634 acoplado a um registrador RB-101 e um CARY 219 da Varian. As temperaturas foram mantidas com auxílio de um termostato Haake-FI, modelo 4391 fazendo circular água a temperatura constante, ou por imersão direta, em banho termoregulado com termômetro de contato, dos balões contendo a mistura reagente. As corridas cinéticas a 100°C foram feitas em banho de glicerina, termoregulado, contendo ampolas seladas, de onde eram tiradas e congeladas para a posterior leitura de absorvância.

O pH foi medido usando-se pHmetros Metrohm E 603-digital e E 350 B, equipados com eletrodos combinados de vidro, modelo EA 125 - Metrohm e da Embracrios.

Os espectros infra-vermelhos foram registrados mediante um espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 720.

2.2 - Reagentes

Os produtos empregados eram em sua maioria de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional, a menos que seja indicado.

Para as soluções cinéticas utilizou-se tampões de acordo com as diferentes faixas de pH em que o estudo foi rea

lizado.

A trietilamina (TEA) usada era um produto Carlo Erba com cerca de 99,5% de pureza e foi purificada³⁰ utilizando-se anidrido ftálico (Fisher Scientific Company com 99,9% de pureza) na proporção de 4% deixando-se em refluxo por duas horas, redestilando-se posteriormente a 88-90°C.

Utilizou-se ainda como tampões ácido succínico p.a. (99,5%), ácido acético glacial (99,8%) e fosfato de potássio primário p.a. (99%), todos da Merck. Os reagentes 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno (DNFB), eram produtos obtidos da Merck. A tiouréia era um produto Carlo Erba com 99% de pureza. Os solventes tetracloreto de carbono, álcool metílico, álcool etílico e acetona eram de qualidade analítica Merck. O éter de petróleo (30-60°) foi obtido da Ecibra. A sílica-gel utilizada na preparação de colunas de cromatografia era também da Merck. A água utilizada no preparo de soluções foi destilada e quando necessário, deionizada em coluna trocadora de íons e desoxigenada, fervendo-se e resfriando-se em atmosferas de nitrogênio.

O etilxantato de potássio (EXK) e o etilxantato de etila (EXE) foram sintetizados por métodos já descritos³¹.

Etilxantato de benzila (EXB)

Para esta síntese reagiu-se o brometo de benzila (6,43 g; 0,038 moles)³³ com etilxantato de potássio (6,87 g; 0,040 moles) em 400 ml de etanol deixando-se em refluxo por 6 horas. O solvente foi eliminado num evaporador rotatório. O produ

to foi lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro e finalmente destilado a vácuo ($160^{\circ}\text{C}/8\text{ mm Hg}$) (Lit: $143^{\circ}\text{C}/3\text{ mm Hg}$). O espectro U.V. (Figura 4) revelou um máximo a 280 nm ³².

Etilxantato de p-nitrobenzila (EXNB)

O etilxantato de p-nitrobenzila (EXNB) foi sintetizado reagindo-se EXK (2,23 g; 0,014 moles) dissolvidos em 50 ml de etanol aquoso (10%), brometo de p-nitrobenzila ³⁴ (Koch-Light Lab) (2,1 g; 0,01 moles) dissolvidos em 100 ml de solução de acetona-etanol. A reação foi efetuada a temperatura ambiente, sob agitação constante e acompanhada tomando-se espectros U.V. em intervalos de 30 minutos, observando-se a formação do EXNB pelo aparecimento do pico máximo a 280 nm (Figura 5). O KBr formado na reação foi eliminado por filtração e o solvente posteriormente evaporado em um evaporador rotatório. O produto foi dissolvido em etanol quente e recristalizado. O ponto de fusão determinado foi de $61,6^{\circ}\text{C}$ ³⁵.

2,4-dinitrotiofenol ³⁶

Reagiu-se 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (10,31 g; 0,05 moles) com tiouréia (3,80 g; 0,05 moles) em 50 ml de etanol (Reação 21). Foi realizada sob refluxo durante duas horas. Um teste de cromatografia em camada fina mostrou a existência de um único produto.

Adicionou-se posteriormente hidróxido de sódio (6 g; 0,15 moles) dissolvidos em 25 ml de água deixando-se em refluxo por mais uma hora. Fez-se então a acidificação com ácido clorí-

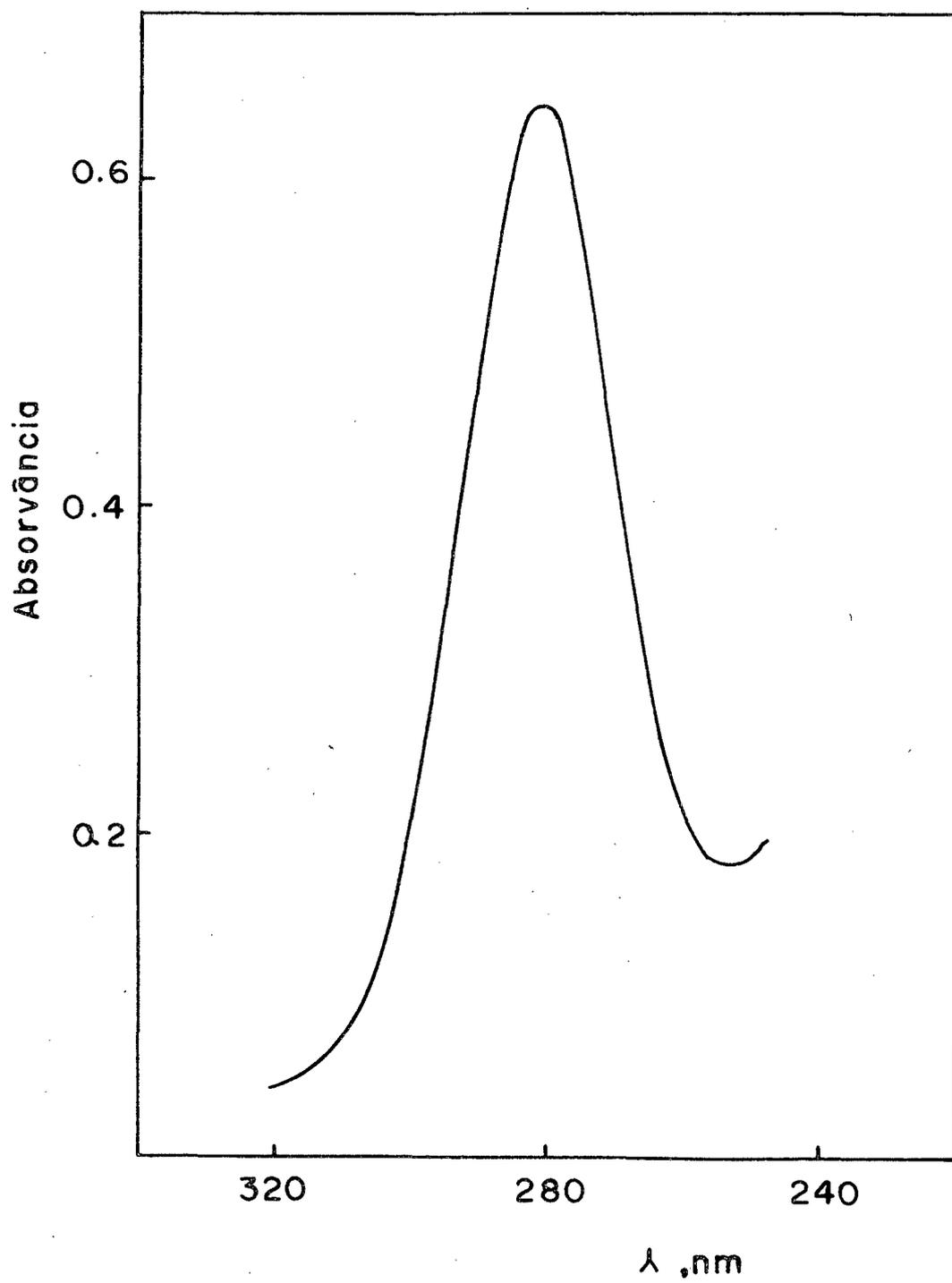


FIGURA 4 - Espectro U.V. do etilxantato de benzila, em metanol.

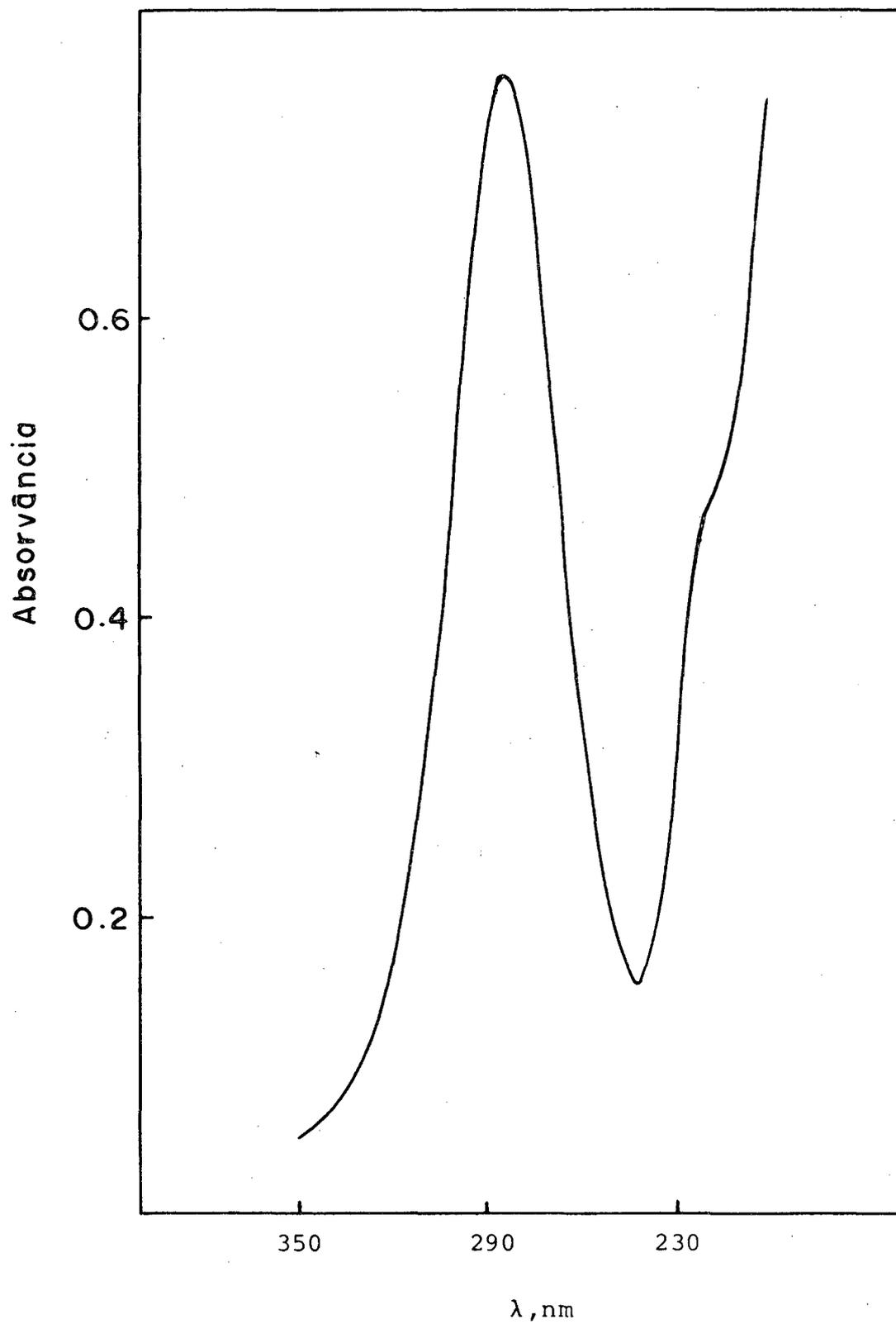
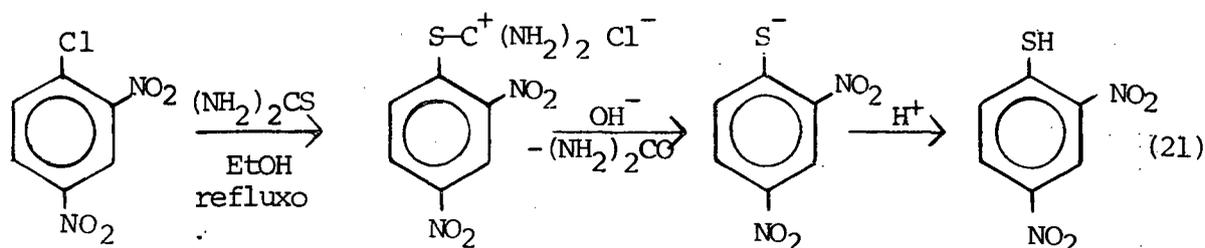


FIGURA 5 - Espectro U.V. do etilxantato de p-nitro benzila, em metanol.

drico 18% adicionando-se mais 100 ml de água, filtrando-se e obtendo-se um resíduo escuro-gelatinoso. O resíduo foi então purificado em coluna de alumina observando-se que a terceira fração extraída com acetona pura foi caracterizada como o composto esperado. O espectro U.V. revelou um máximo de absorção a aproxima-



madamente 410 nm, de acordo com a literatura (Figura 6) ³⁷.

O-etilxantato de 2,4-dinitrofenil (EXDNF) ³⁵

A síntese do EXDNF foi feita reagindo-se etilxantato de potássio (9,22 g; 0,053 moles) dissolvido em 30 ml de água, com 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno (10,09 g; 0,053 moles) dissolvido em 300 ml de cloreto de metileno. A reação foi feita num Erlenmeyer de 1000 ml, mantendo-se agitação mecânica durante 64 horas, a temperatura ambiente. Foi acompanhada pelo aparecimento do produto na fase do cloreto de metileno, que apresentava um ombro a 340 nm e um máximo a 267 nm. No mesmo solvente o DNFB apresenta um máximo a 235 nm e o EXK uma banda a 300 nm.

A solução de CH_2Cl_2 foi lavada com água três vezes e deixada em sulfato de magnésio anidro, durante 12 horas. O solvente foi então eliminado num evaporador rotatório e o resíduo recristalizado em metanol. A solução em metanol apresentou um máximo a 267 nm e um ombro a 340 nm (Figura 7).

Caracterização do EXDNF ³⁵ - ponto de fusão, 43,0°C

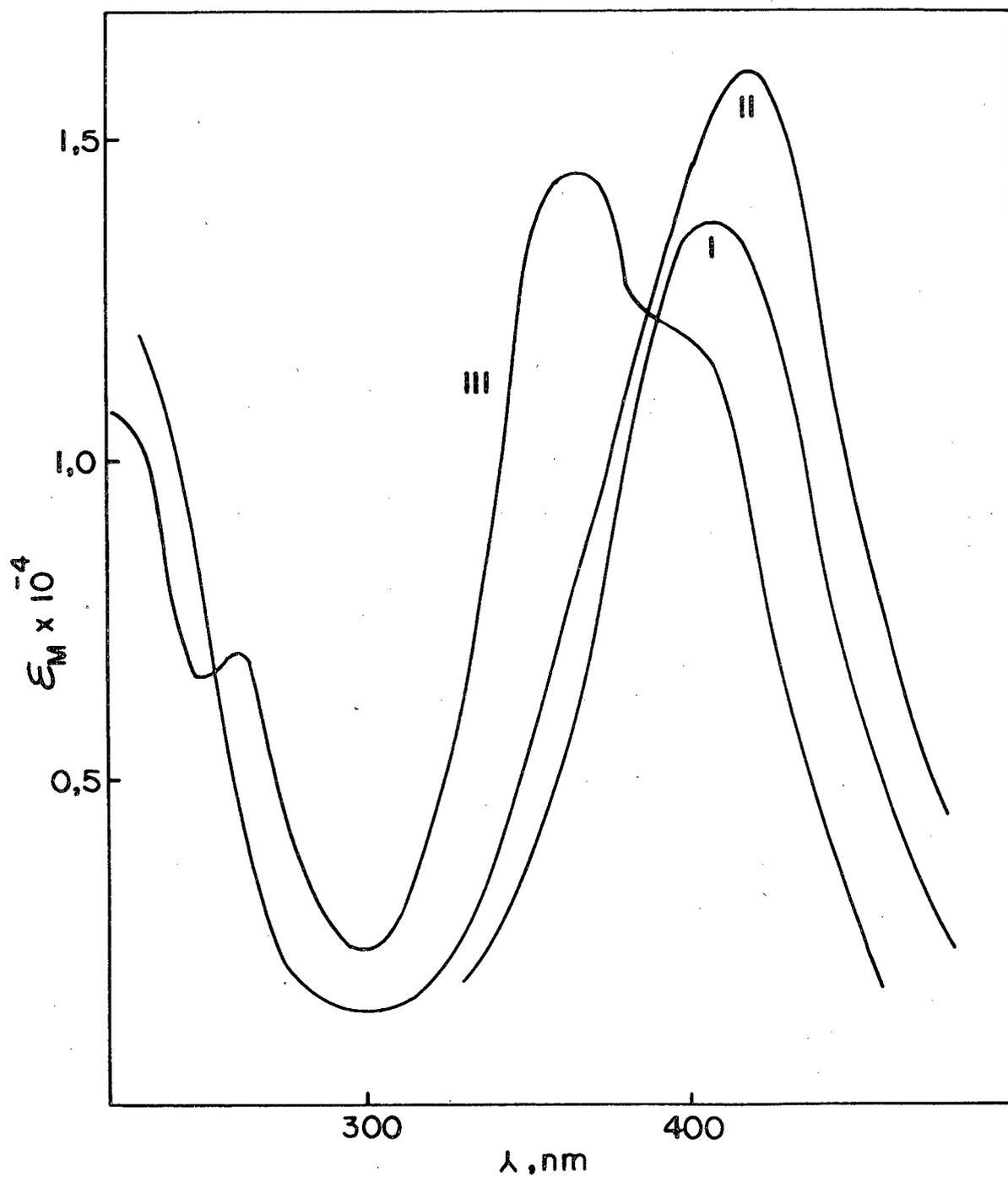


FIGURA 6 - Espectro de absorção do íon 2,4-dinitrofenolato em água (I), metanol absoluto (II), e o íon 2,4-dinitrofenolato em água (III).

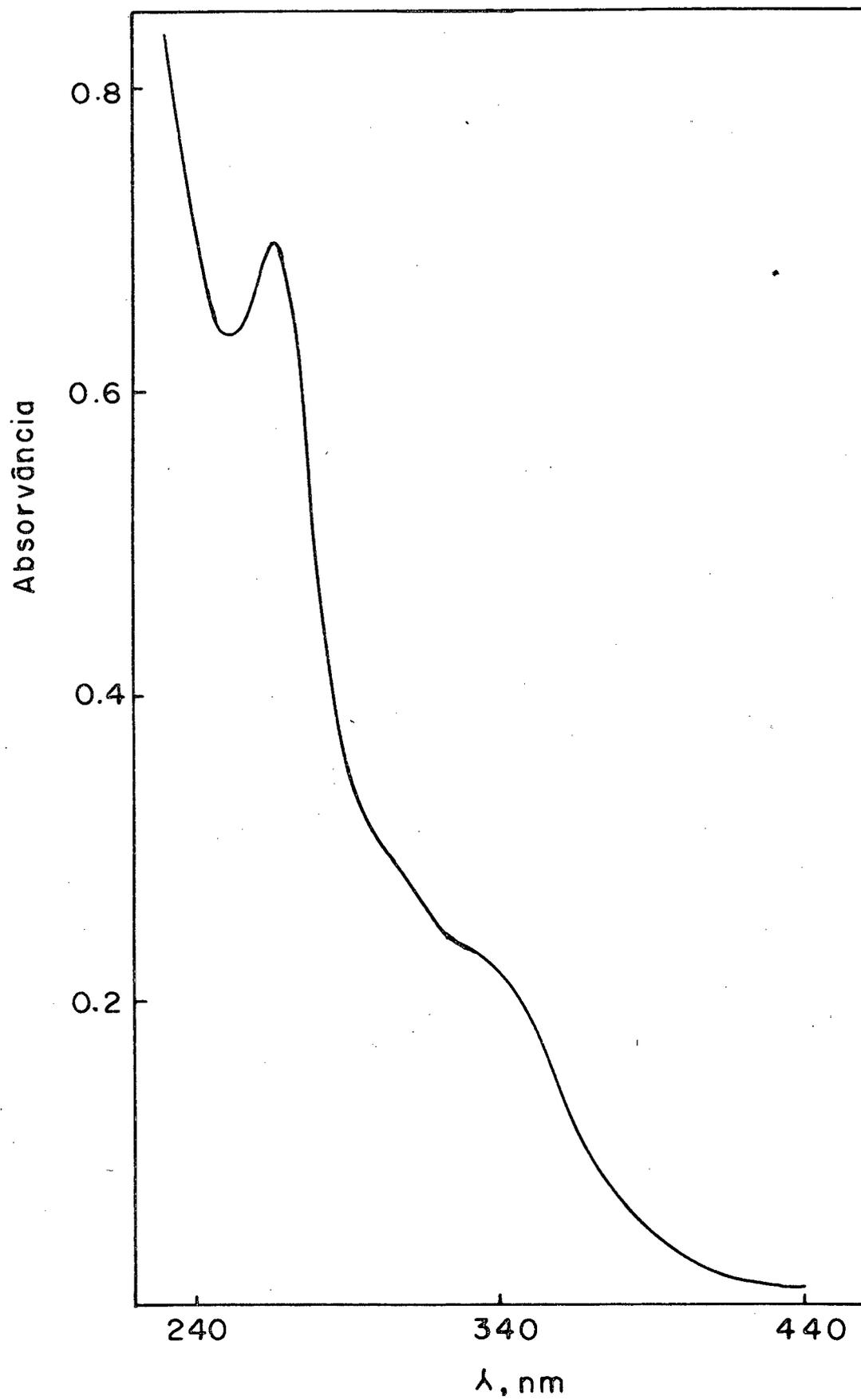


FIGURA 7 - Espectro U.V. do O-etilxantato de 2,4-dinitrofenilo, em metanol.

(não corrigido); peso molecular (espectro de massa), 288; espectro r.m.n., solvente CCl_4 , ref. TMS: 1,5 (trip1) ; 4,7 (quad); 7,7 e 8,9 (multipletes) - p.p.m. - integração 3:2:3. Análise elementar %, resultado (teórico). C, 37,45 (37,15); H, 2,64(2,77); N, 9,67 (9,72); S 21,54 (22,22).

α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila

(MGXB) 15,16

Dissolveu-se 22,9 g de α -m \acute{e} til-D-glucopiranosido em 23,6 ml de \acute{a} gua destilada e adicionou-se 3,45 ml de CS_2 , com agita \tilde{c} o magn \acute{e} tica, e logo, lentamente 6 ml de NaOH 20 M, e deixou-se sob agita \tilde{c} o durante cinco horas. A solu \tilde{c} o foi neutralizada com \acute{a} cido ac \acute{e} tico 1 M, controlando-se o pH. Ap \acute{o} s o resfriamento a 10 $^{\circ}$ C, agregou-se 7,08 ml de brometo de benzila³³ sob agita \tilde{c} o durante duas horas. O produto foi extra \tilde{i} do com cloro f \acute{o} rmi o e seco sobre Na_2SO_4 anidro ($\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$). O solvente foi evaporado a v \acute{a} cuo deixando 52,23 g de produto bruto.

O produto foi cromatografado em coluna de alumina utilizando-se um sistema de solvente hexano- CCl_4 -EtOH, e sendo acompanhado espectrofotometricamente por uma c \acute{e} lula de fluxo a 310 nm. As fra \tilde{c} o \tilde{e} s principais separadas foram caracterizadas:

- a) por seus espectros UV-VIS no correspondente sistema de solvente na fra \tilde{c} o \tilde{e} .
- b) por cromatografia em camada fina utilizando-se um sistema hexano- CCl_4 -3:5.
- c) por poder rotat \acute{o} rio espec \acute{i} fico em cloro f \acute{o} rmi o.

Obteve-se assim uma fra \tilde{c} o \tilde{e} $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$ (Figura 8) Rf = 0,66 e $[\alpha]_{\text{D}} = +80,35^{\circ}$ (Lit: $+79,8^{\circ}$) 15,16, que foi

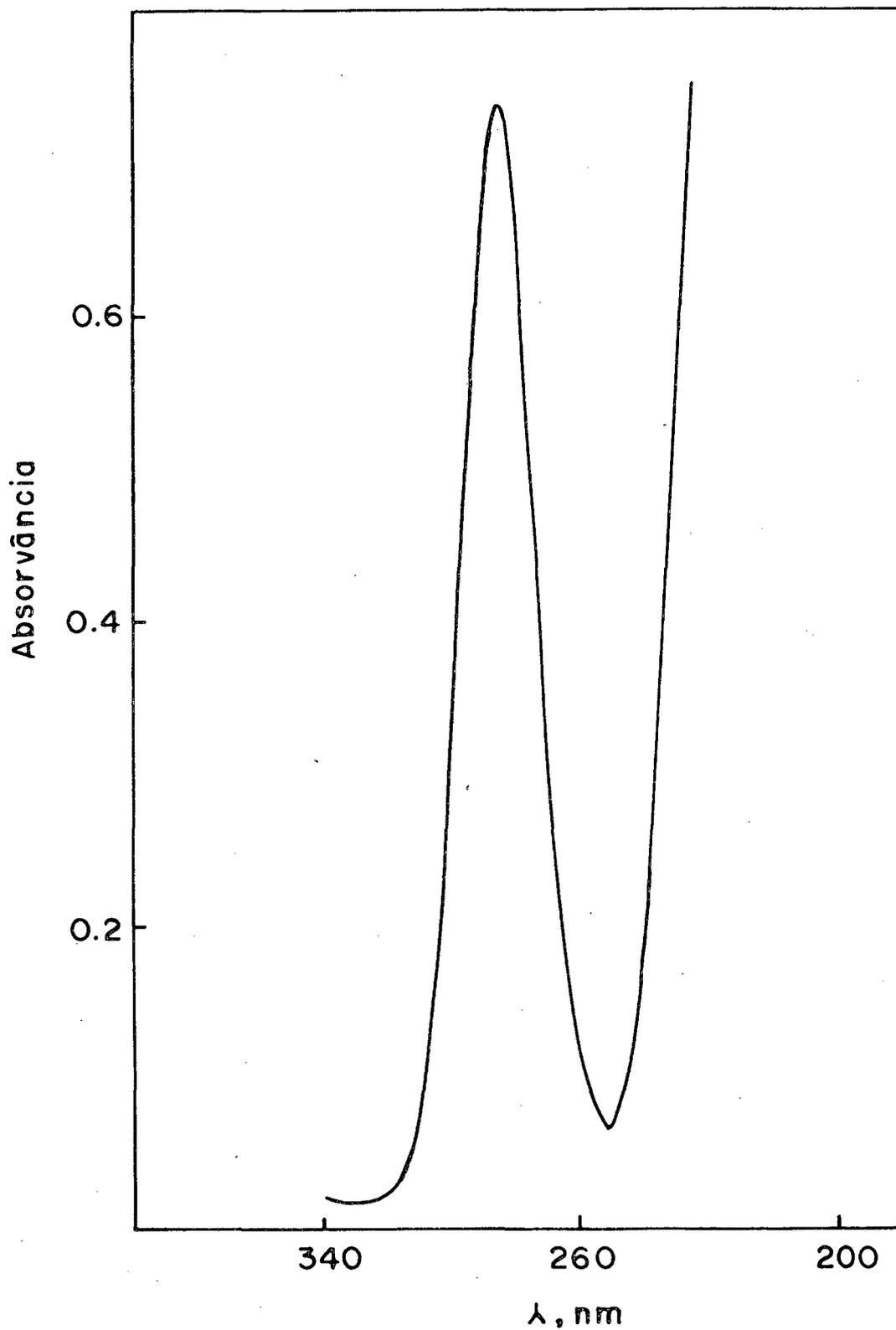


FIGURA 8 - Espectro U.V. do metil α -D-glucopiranosido-6-xantato de benzila em metanol.

identificado como o α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila.

α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de p-nitrobenzila (MGXNB) ³⁸

Dissolveu-se 22,9 g de α -metil-D-glucopiranosido em 23,6 ml de água destilada e adicionou-se 7,9 ml de CS₂ com agitação mecânica e logo lentamente 6 ml de NaOH 20 M, e deixou-se sob agitação durante cinco horas. A solução foi neutralizada com ácido acético 1 M, controlando o pH (7,2) e esfriando a 10°C.

Adicionou-se 26 g de brometo de p-nitrobenzila ³⁴ dissolvido em cloreto de metileno sob agitação durante 24 horas. O espectro U.V. nesta etapa da reação mostrou um pico a 304 nm. Com a adição de etanol como co-solvente e após mais 10 horas de agitação o λ_{\max} em 304 nm desapareceu surgindo um pico entre 280-285 nm (Figura 9).

Separou-se então a fase aquosa da fase em cloreto de metileno, evaporou-se o solvente e o produto foi cristalizado em 20% etanol/H₂O. Secou-se o produto na pistola a vácuo. A rotação ótica específica foi $[\alpha]_D^{35} = 77,45^\circ$.

2.3 - Métodos cinéticos

As hidrólises dos diversos compostos foram acompanhadas espectrofotometricamente pelo desaparecimento destes a comprimentos de ondas específicas (Tabela XI). Na hidrólise do

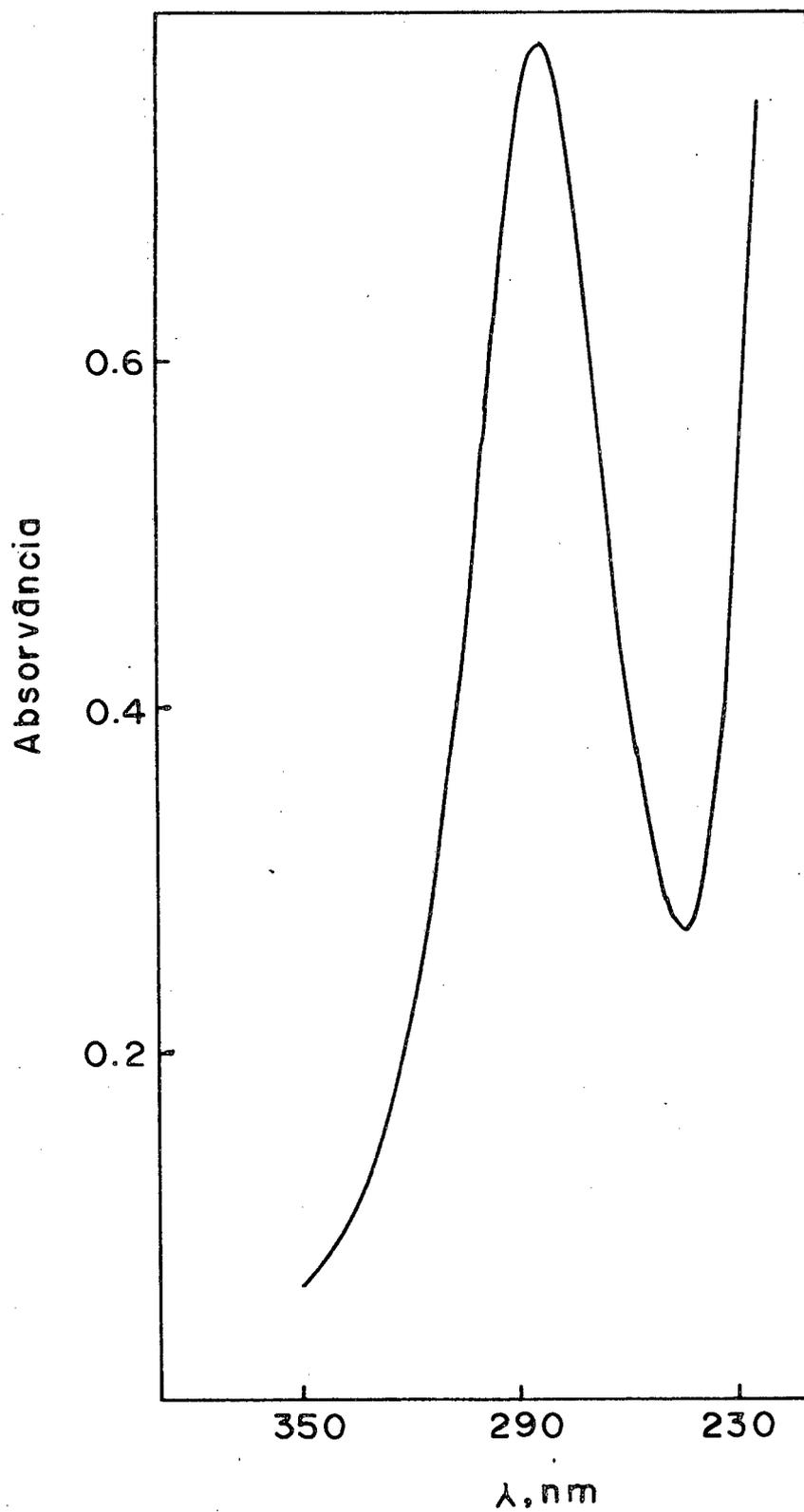


FIGURA 9 - Espectro U.V. do metil α -D-glucopiranosido-6-xantato de p-nitrobenzila em metanol.

TABELA XI - Comprimentos de onda para acompanhamento cinético dos ésteres xânticos estudados.

Composto	λ (nm)
EXE	283
EXB	280
EXNB	283
MGXB	285
MGXNB	283
EXDNF ^a	400

a - Acompanhou-se o aparecimento dos produtos.

EXDNF acompanhou-se o aparecimento dos produtos a 400 nm.

Para as reações considerou-se a força iônica desprezível a menos que seja indicado.

Para todas as corridas cinéticas efetuadas na região básica no intervalo de pH 12 a 14 e na região ácida abaixo de pH 3 não foram utilizados tampões. Para os demais intervalos de pH foram escolhidos tampões segundo seus valores de pka's (Tabela XII) e utilizados para as faixas indicadas. As soluções como tampões foram preparadas a partir de uma solução de concentração conhecida, ajustando-se o pH às condições de trabalho. Na aferição dos pHmetros utilizou-se padrões conhecidos ³⁹ e todas as medidas foram feitas a temperatura de 25°C.

Nas cinéticas mais lentas, as soluções assim preparadas e tamponadas eram colocadas em balões volumétricos, onde adicionava-se alguns microlitros de solução estoque. O recipiente era termostatizado e o acompanhamento cinético era feito, tomando-se alíquotas de cerca de 3 ml da solução reagente a intervalos regulares e medindo-se a absorvância. Nas cinéticas mais rápidas utilizou-se células termostatizadas de paredes duplas e as leituras foram registradas diretamente no papel.

Nas corridas cinéticas a 100°C utilizou-se um sistema de ampolas contendo em média 2 ml de solução reagente, sendo que após serem seladas eram colocadas em banho de glicerina termoregulado. A intervalos regulares de tempo as ampolas eram retiradas e congeladas para a posterior leitura de absorvância.

Os pH's foram corrigidos por extrapolação a

TABELA XII - Valores dos pKa's a 25°C dos tampões utilizados.

Tampão	pKa ^a	pH ^c
Formiato	3,75	3-4
Acetato	4,75	4-5
Succinato	5,64	5-6,5
Fosfato	7,21	7-9
Trietilamina	11,01 ^b	9-12

a - Referência 40

b - Calculado a 18°C

c - Faixa de pH utilizados

35,0°C das curvas de pH versus temperatura. Para esta correção utilizou-se os valores ⁴⁰ de pK_w (25°C) = 13,9965 e pK_w (35°C) = 13,6801 e a equação ⁴¹:

$$pH' = -\log (X + 10^{-pH}) \quad (22)$$

onde:

$$X = 1/2 \left[-p + \sqrt{p^2 - 4 (K_w - K_w')} \right] \quad (23)$$

sendo que o parâmetro p é calculado pela equação:

$$p = 10^{-pH} + 10^{-(pK_w - pH)} \quad (24)$$

Durante a reação a constância de pH foi observada mediante medidas no tempo infinito das reações. Para as soluções cinéticas tamponadas não aconteceram variações sensíveis. Nas demais faixas de pH a variação era da ordem de 0,2 unidades sendo por isto desprezada.

A hidrólise do EXE ³¹ e EXB devido a pouca solubilidade em água foi realizada em 20% dioxano-água. Para o EXB foram feitas algumas corridas cinéticas em 20% metanol-água para efeito de comparação de valores. Obteve-se valores de k_{obs} um pouco acima dos obtidos em reações com 20% dioxano-água, porém dentro de uma reta paralela.

Para os demais compostos estudados, a hidrólise foi realizada em 20% metanol-água com o objetivo de evitar a

oxidação dos produtos causada por impurezas contidas no dioxano e conseqüentemente obter-se leituras de absorvâncias em tempo infinito estáveis após 10 vidas médias.

As constantes de primeira ordem foram calculadas dos gráficos do $\log(A_t - A_\infty)$ versus tempo, onde A_t e A_∞ são as absorvâncias no tempo t e infinito respectivamente de modo que o coeficiente angular é igual a $-k/2,303$. Todas as cinéticas forneceram linhas retas e foram calculadas por cerca de 3-4 vidas médias.

Os parâmetros de ativação foram calculados a pH constante usando o plote de k_{obs} versus $1/T$ que forneceu uma reta de coeficiente angular $-E_a/2,303 RT$. O valor de ΔS^\ddagger calculou-se da equação (25).

$$k = \frac{k_B T e}{h} \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (25)$$

que após logaritmada e rearranjada nos forneceu o valor de S^\ddagger .

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log k_T - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{4,576 T} \quad (26)$$

Para o cálculo do ΔH^\ddagger e ΔG^\ddagger utilizou-se as equações:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (27)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (28)$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Características dos perfis de pH

A reação de hidrólise de ésteres xânticos foi estudada com o objetivo de se obter informações sobre aspectos cinéticos e mecanísticos destes compostos, praticamente inexistentes até o momento.

Os perfis de pH de uma série destes ésteres, ou seja, EXE, EXB, EXNB, EXDNF, MGXB e MGXNB, são apresentados nas figuras 10 a 15 correspondentes aos valores de k_{obs} das tabelas XIII a XVIII. A pouca solubilidade destes compostos em água de terminou a utilização de soluções a 20% de dioxano-aquoso para o EXB e a 20 % de metanol-aquoso para os demais, com exceção do EXE cujo estudo foi completado em meio aquoso. As medidas cinéticas foram efetuadas na faixa de pH de 0 a 14 a 35°C e acompanhadas espectrofotometricamente a comprimentos de onda específicos segundo o éster (Tabela XI).

Os perfis de pH para os ésteres estudados evidenciam que a hidrólise ocorre através de três mecanismos. Na faixa de pH 4-8, a hidrólise independe do pH e é devida principalmente a lenta hidrólise espontânea catalisada pela água, com constante de velocidade k_{H_2O} . As corridas efetuadas a pH 4 indicam a presença de uma possível catálise ácida específica. Em condições mais alcalinas, observa-se um aumento de $\log k_{obs}$ pela catálise básica específica, com uma pendente igual a +1 e com uma constante de velocidade de segunda ordem dada por k_{OH} . A constante de velocidade de hidrólise, k_{obs} , é dada pela equação 29.

TABELA XIII - Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do etilxantato de etila (EXE) a 35°C, $\mu = 1$ (NaCl).

pH	[Tampão], M	$10^5 \times k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$7 + \log k_{\text{obs}}$
0	Formiato(0,01)	1,47 ^a	2,17
2,95	Formiato(0,01)	1,03 ^a	2,01
3,08	Formiato(0,03)	0,82 ^a	1,91
5,05	Acetato (0,01)	1,05 ^a	2,02
5,04	Acetato (0,03)	1,19 ^a	2,07
6,84	Fosfato (0,01)	0,92 ^a	1,96
6,81	Fosfato (0,03)	1,08 ^a	2,03
10,0	-	0,79	1,84
10,0	-	0,91 ^b	1,89
10,5	-	1,21	1,96
10,75	-	0,81	1,91
11,0	-	1,10	2,04
11,5	-	2,10	2,49
11,5	-	3,50 ^b	2,54
12,0	-	8,31	2,92
12,0	-	10,10 ^b	3,00
12,5	-	19,95	3,30
13,0	-	54,91 ^c	3,74
13,0	-	45,50	3,66
13,0	-	103,10 ^d	4,01
13,0	-	19,70 ^e	3,29
14,0	-	233,00	4,36

a - Força iônica $\mu = 0$

b - Extrapolado a concentração zero de tampão

c - Força iônica $\mu = 0,1$

d - Temperatura, 45°C

e - Temperatura, 26°C

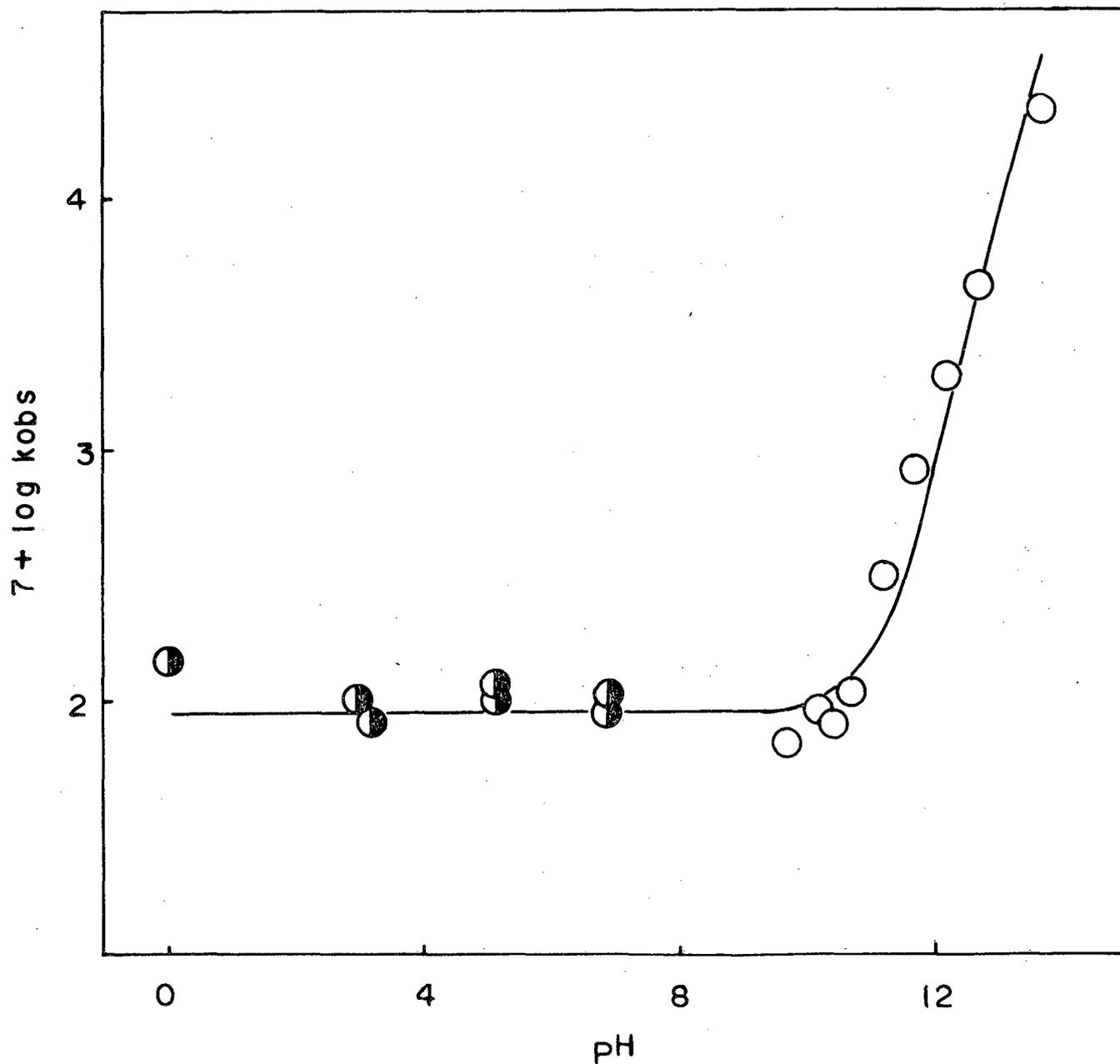


FIGURA 10 - Perfil de pH da hidrólise do EXE a 35°C. (○) $\mu=1$
 (◐) $\mu=0$. A curva foi traçada usando-se $k_{H_2O} = 8,93 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_{OH^-} = 5,20 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}, \text{ s}^{-1}$.

TABELA XIV - Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do etilxantato de benzila (EXB) a 35°C e em 20 % dioxano-aquoso.

pH	[Tampão], M	$10^4 x k_{obs}, s^{-1}(a)$	$7 + \log k_{obs}$	$10^4 x k_{obs}, s^{-1}(b)$	$7 + \log k_{obs}$
4,00	Acetato(0,01)	0,055 ^d	1,740	-	-
6,88	Fosfato(0,03)	0,0076	0,880	0,00827	0,910
7,89	Fosfato(0,01)	0,00773	0,888	0,00869	0,939
7,69	Fosfato(0,03)	0,0086	0,934	0,00782	0,893
8,58	TEA (0,01)	0,01027	1,015	-	-
9,72	TEA (0,01)	0,042	1,624	0,0306	1,480
10,74	TEA (0,01)	0,500 ^c	2,698	-	-
10,76	TEA (0,01)	0,331	2,519	0,168	2,226
11,68	-	1,28	3,107	2,065	3,310
11,68	-	-	-	1,06 ^d	3,020
11,68	-	7,08 ^c	3,850	-	-
12,18	-	17,4 ^c	4,240	-	-
12,68	-	7,30	3,860	6,74	3,820
12,68	-	-	-	8,34 ^e	3,920
12,68	-	68,00 ^c	4,800	-	-
13,18	-	201,6 ^c	5,300	-	-
13,70	-	29,02	4,460	28,0 ^e	4,450
13,70	-	446,0 ^c	5,650	-	-

a - Calculado a partir de leituras a tempo infinito

d - $\mu = 1$ (NaCl)

b - Calculado pelo método de Guggenheim

e - Ambiente de nitrogênio

c - 20 % MeOH

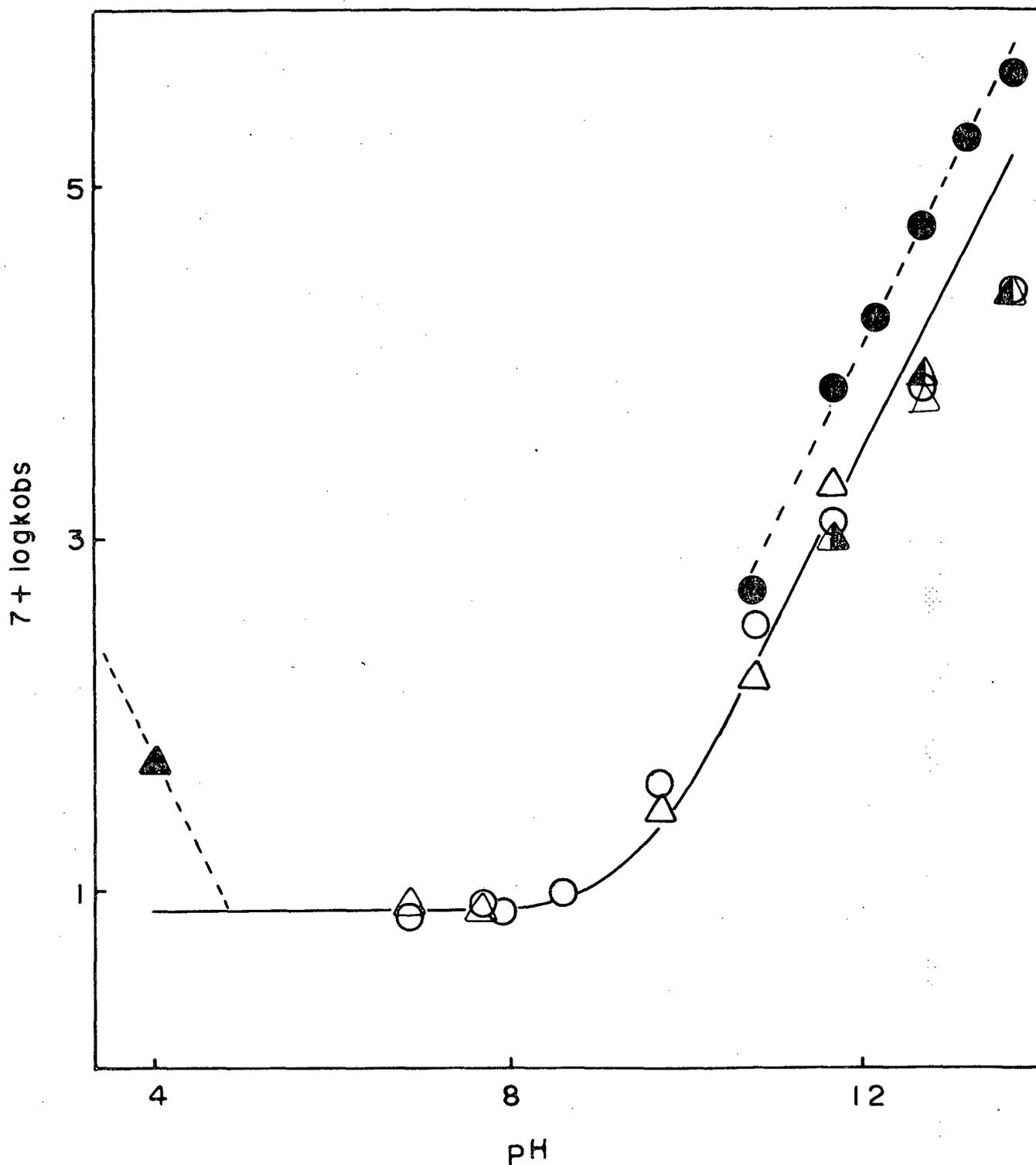


FIGURA 11 - Perfil de pH da hidrólise do EXB a 35°C. Símbolos cheios, 20 % MeOH; vazios e semi-vazios, 20 % dioxano; círculos, constantes de velocidade calculadas considerando-se leituras a t_{∞} ; triângulos, calculadas pelo método de Guggenheim; \blacktriangle , ambiente de nitrogênio; \triangle , $\mu = 1$; \blacktriangle , a 100°C. A curva foi traçada usando-se $k_{H_2O} = 7,7 \times 10^{-7} s^{-1}$ e $k_{OH^-} = 1,53 \times 10^{-2} M^{-1}, s^{-1}$. Para os valores obtidos em 20 % MeOH, $k_{OH^-} = 5,57 \times 10^{-2} M^{-1}, s^{-1}$.

TABELA XV - Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do EXNB a 35°C, em 20 % MeOH.

pH 35°	[Tampão], M	10 ⁴ x k _{obs} (s ⁻¹)	8 + log k _{obs}
4	Acetato (0,01)	0,0593 ^a	2,77
4	Acetato (0,01)	0,1160 ^a	3,06
6,02	Succinato(0,01)	0,00100	1,00
6,84	Fosfato (0,01)	0,00104	1,01
7,72	Fosfato (0,01)	0,00243	1,38
8,77	TEA (0,01)	0,00619	1,79
9,68	TEA (0,01)	0,189	3,27
10,60	TEA (0,01)	2,31	4,33
11,68	-	16,9	5,23
12,18	-	52,2	5,72
12,68	-	168	6,22
13,19	-	540	6,73
13,70	-	1310	7,12

a - a 100°C

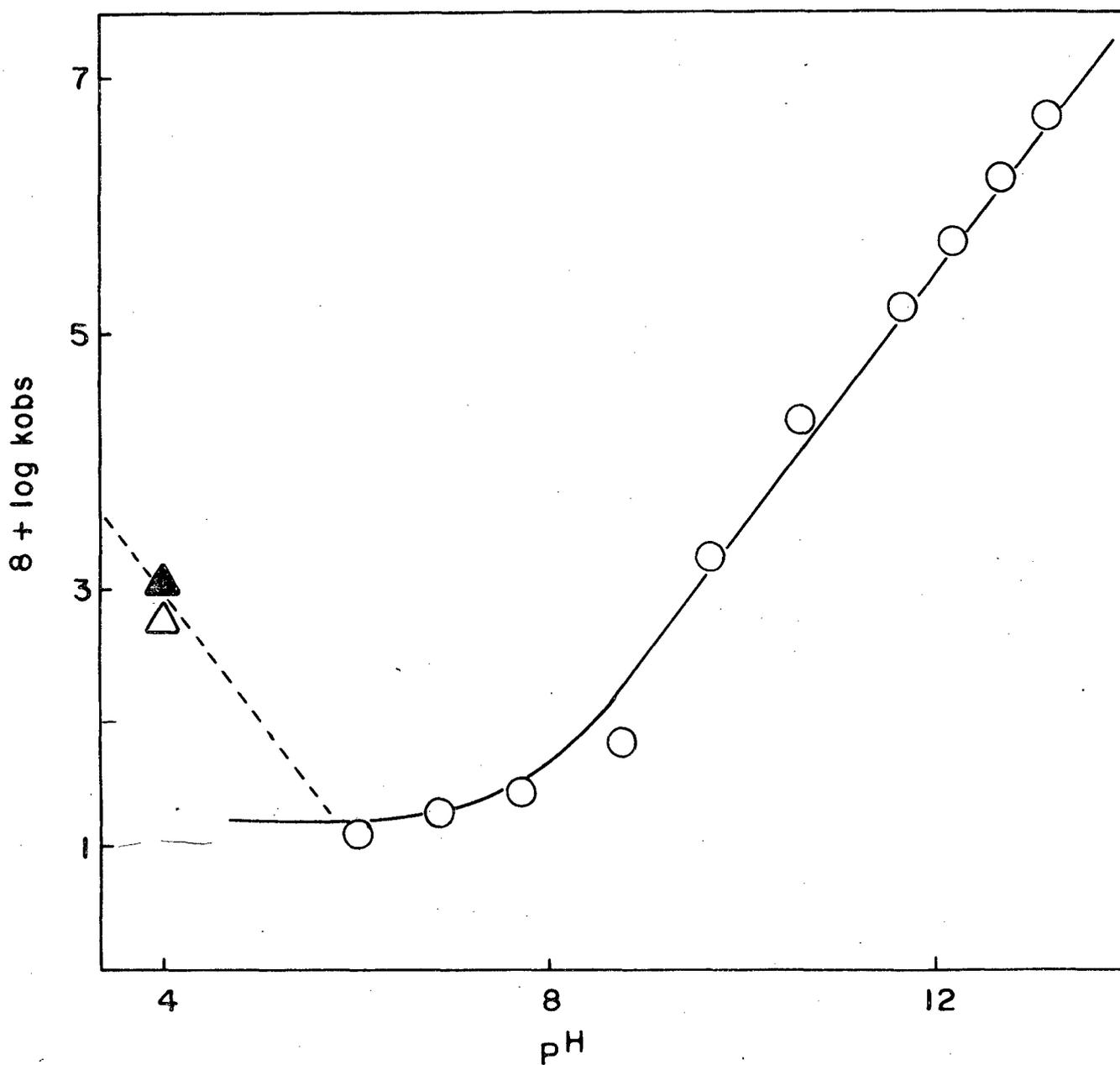


FIGURA 12 - Perfil de pH da hidrólise do EXNB a 35°C, em 20 % MeOH. Triângulos, cinéticas a 100°C; ▲, em atmosfera de nitrogênio; curva traçada a partir de $k_{H_2O} = 1,64 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ e $k_{OH^-} = 0,137 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

TABELA XVI - Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do EXDNF a 35°C, em 20 % MeOH.

pH	[Tampão], M	$10^4 \times k_{\text{obs}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$7 + \log k_{\text{obs}}$
4,00	Acetato (0,01)	5,71 ^a	3,75
5,98	Succinato(0,01)	0,122 ^b	2,08
6,81	Fosfato (0,01)	0,186 ^b	2,55
7,67	Fosfato (0,01)	0,245	2,39
8,18	Fosfato (0,01)	0,558	2,75
8,68	TEA (0,01)	1,00	3,00
9,24	TEA (0,01)	4,44	3,65
9,68	TEA (0,01)	15,0	4,18
10,18	TEA (0,01)	34,4	4,54
10,78	TEA (0,01)	142,0	5,15
11,68	-	1323,0	6,12

a - a 100°C

b - media de 2 corridas cinéticas

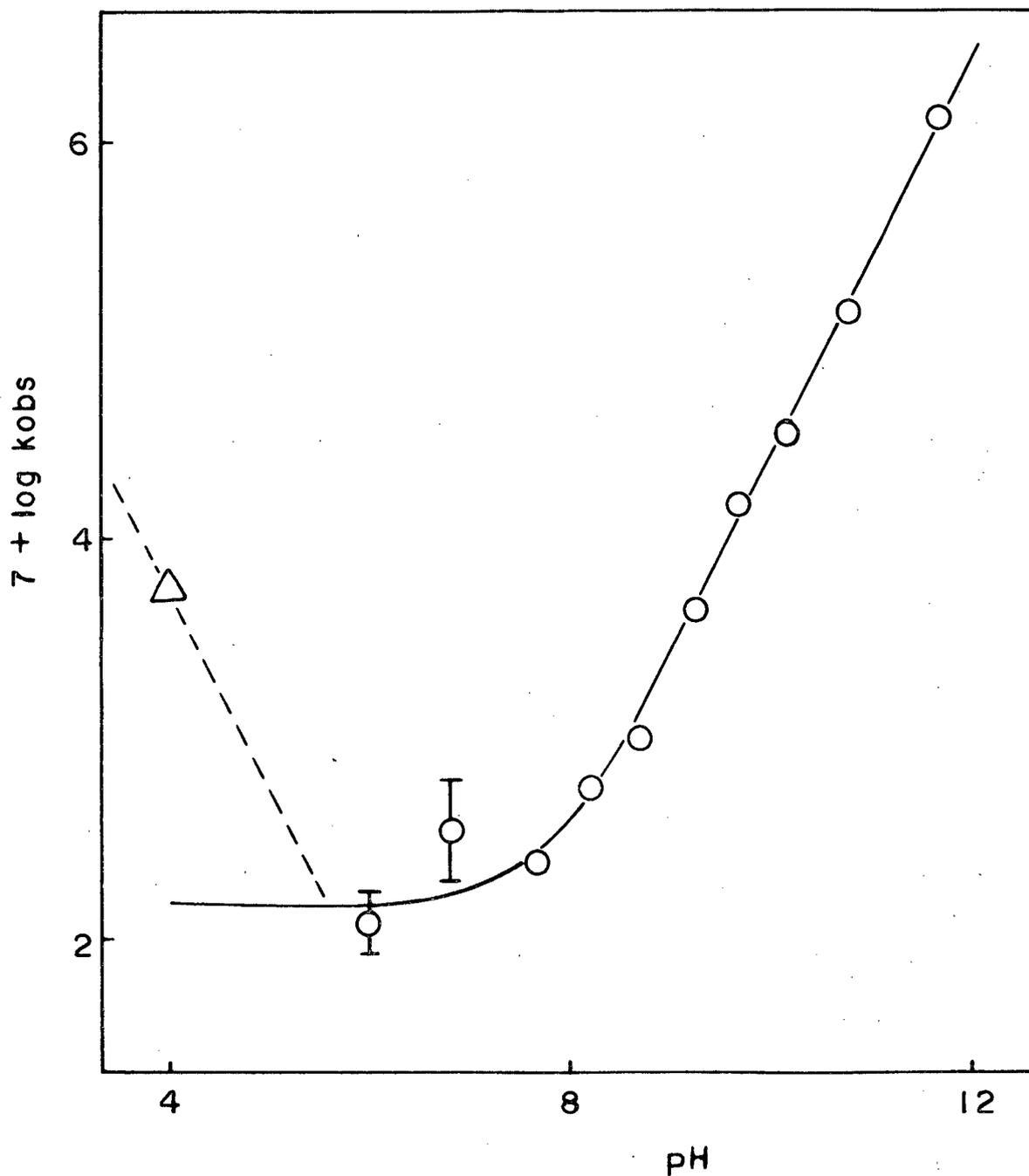


FIGURA 13 - Perfil de pH da hidrólise do EXDNF a 35°C, em 20 % MeOH. Triângulo, a 100°C. A curva foi traçada a partir de $k_{H_2O} = 1,55 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $k_{OH^-} = 13,76 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

TABELA XVII - Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do MGXB a 35° e em 20 % MeOH.

pH	[Tampão], M	$10^4 \times k_{obs} (s^{-1})$	$8 + \log k_{obs}$
4,0	Acetato (0,01)	0,125 ^a	3,10
6,00	Succinato(0,01)	0,00162	1,21
6,86	Fosfato (0,01)	0,00680	1,83
7,66	Fosfato (0,01)	0,0381	2,58
8,67	TEA (0,01)	0,364	3,56
9,24	TEA (0,01)	1,39	4,14
10,18	TEA (0,01)	8,088	4,90
10,78	TEA (0,01)	36,4	5,56
11,68	-	311	6,49

a - a 100°C

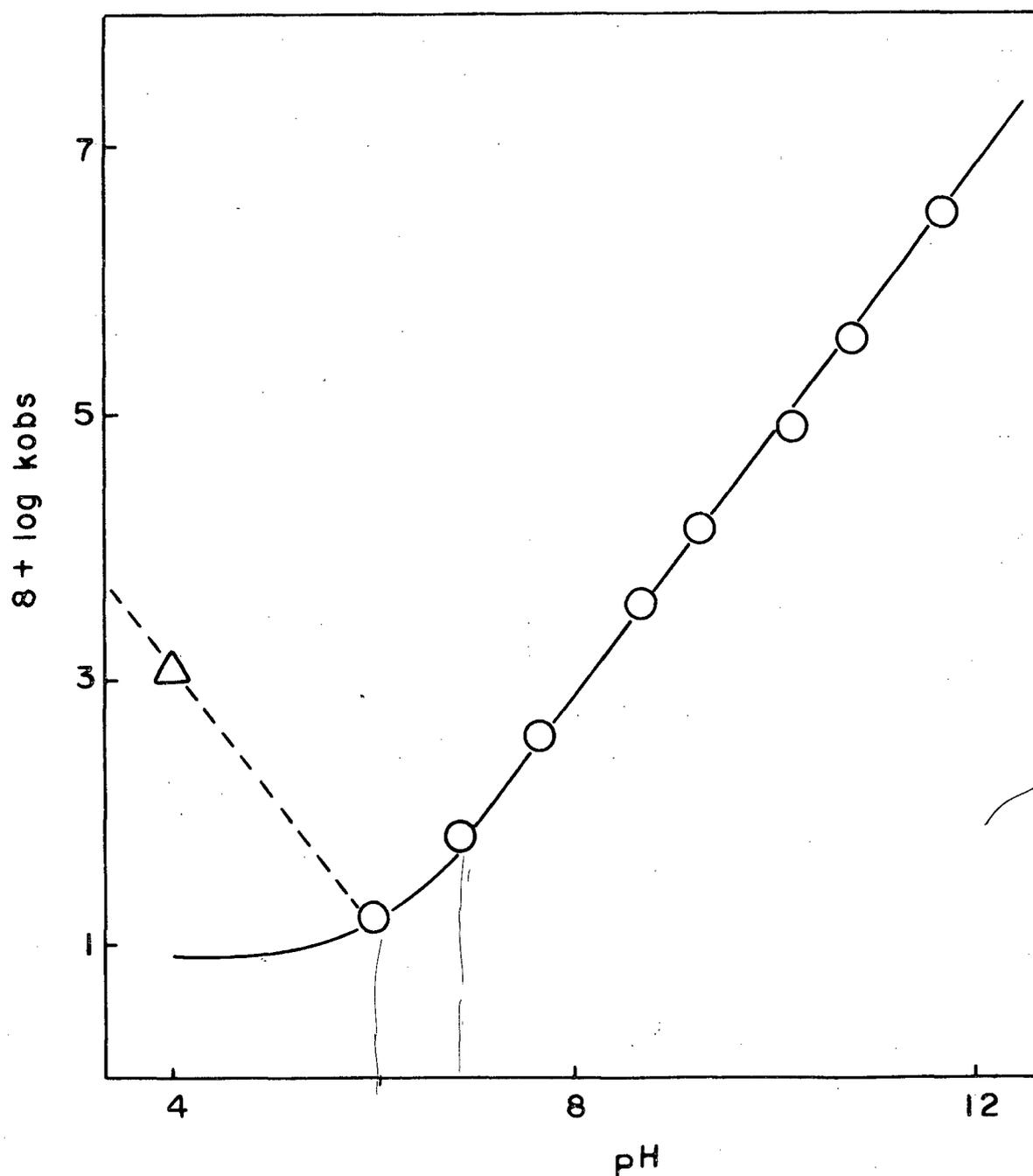


FIGURA 14 - Perfil de pH da hidrólise do MGXB a 35°C em 20 % MeOH. Triângulo, a 100°C. A curva foi traçada a partir de $k_{H_2O} = 8,50 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ e $k_{OH^-} = 2,84 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

TABELA XVIII - Constantes de pseudo-primeira ordem para a hidrô-
lise do MGXNB a 35°C em 20 % MeOH:

pH	[Tampão], M	$10^4 \times k_{\text{obs}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$7 + \log k_{\text{obs}}$
4,00	Acetato (0,01)	0,108 ^a	2,03
4,90	Acetato (0,01)	0,108 ^a	2,03
6,86	Fosfato (0,01)	0,0139	1,14
7,90	Fosfato (0,01)	0,0578	1,76
8,68	TEA (0,01)	0,594	2,77
9,71	TEA (0,01)	5,36	3,73
10,17	TEA (0,01)	12,5	4,09
11,68	-	599	5,77

a - a 100°C

b - a 35°C

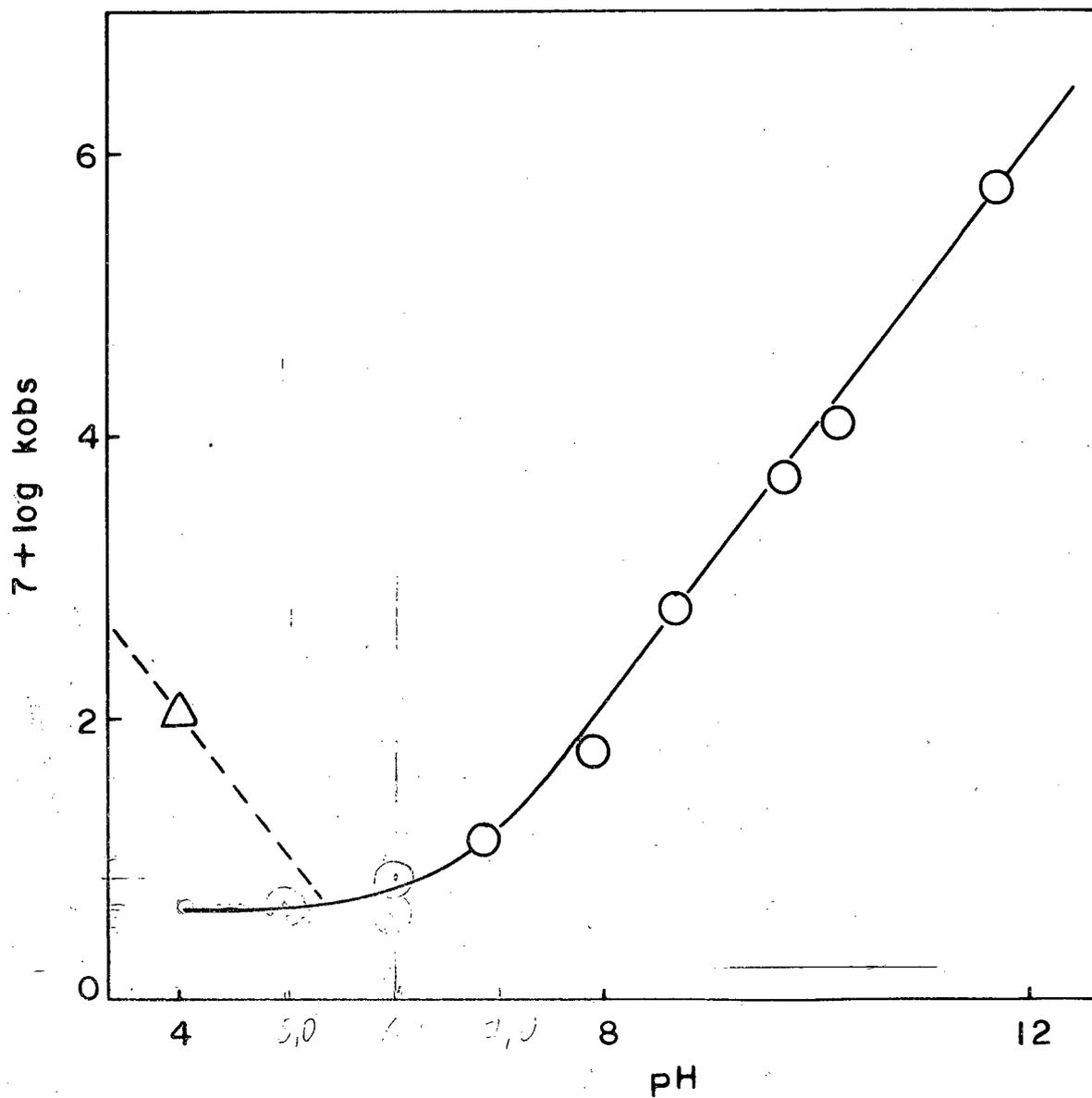


FIGURA 15 - Perfil de pH da hidrólise do MGXNB a 35°C em 20 % MeOH. Triângulo, a 100°C . A curva foi traçada a partir de $k_{\text{H}_2\text{O}} = 4,90 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{OH}^-} = 5,39 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

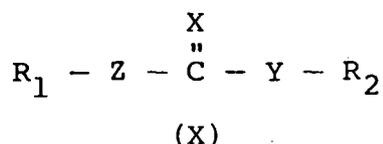
Os valores de k_{H_2O} e k_{OH} foram calculados pelo método dos mínimos quadrados a partir da equação 29.

$$k_{obs} = k_{H_2O} + k_{OH}[OH^-] + k_H[H^+] \quad (29)$$

Devido a lentidão da reação a pH < 8 foram efetuadas experiências a pH 4 a 100°C. Estes valores (Tabela XIX), corrigidos para 35°C, sugerem a existência de catálise ácida específica. Porém, devido ao número de experiências, os valores calculados de k_H , devem ter maior erro que as outras constantes de velocidade calculadas para a hidrólise espontânea e básica. As curvas das figuras 10 a 15 foram calculadas dos valores das tabelas XIII a XVIII, sem considerar o termo de catálise ácida específica.

3.2 - Mecanismos de hidrólise de ésteres

A hidrólise de ésteres de estrutura (X) pode acontecer por uma série de mecanismos dependendo da natureza es



trutural de RZ, X e YR. Por exemplo, no caso de ésteres carboxílicos onde RZ = alquil ou aril a ligação Z - C é uma ligação C - C que em geral não rompe nas condições de hidrólise. Nos ésteres carboxílicos, X = O e YR₂ = OR₂, a hidrólise pode acontecer pela quebra da ligação acil-oxigênio ($-\overset{O}{\parallel}{C} \dots OR$) ou alquil-oxigênio ($-\overset{O}{\parallel}{C}-O \dots R$) 10, 42-44.

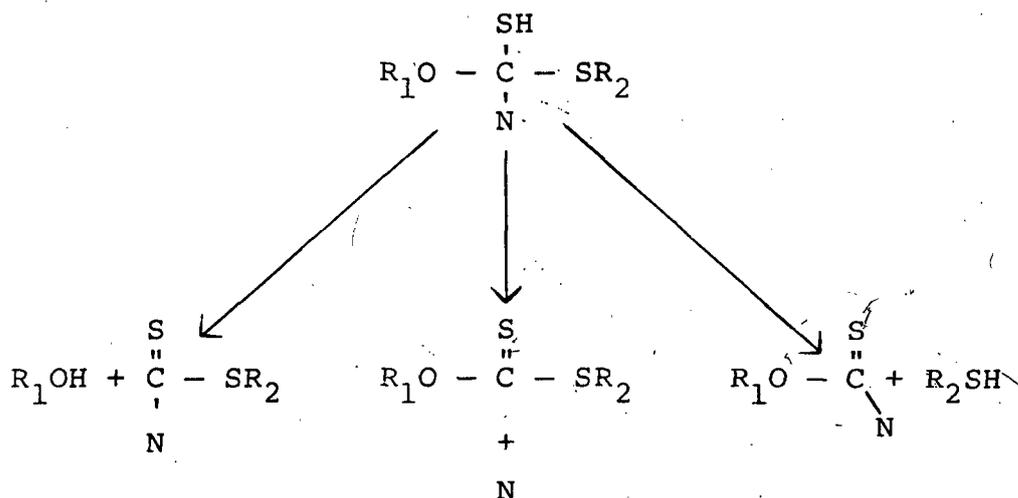
TABELA XIX - Constantes de velocidade para a hidrólise de ésteres xânticos a pH = 4 e em 20 % MeOH ^a.

COMPOSTO	$10^5 \times k_{\text{obs}}^{100^\circ} (\text{s}^{-1})$	$10^6 \times k_{\text{calc.}}^{35^\circ\text{C}} (\text{s}^{-1})$
EXE	-	-
EXB	1,52	4,0 ^{10⁻⁵} 5,50 (10 ⁻⁶)
EXNB	1,64	5,93
EXNB	3,20 ^b	11,60
EXDNF	158	571
MGXB	3,47	12,5
MGXNB	<u>2,98</u>	10,8 10,92

a - o pH não foi corrigido para a temperatura da reação

b - em ambiente de nitrogênio

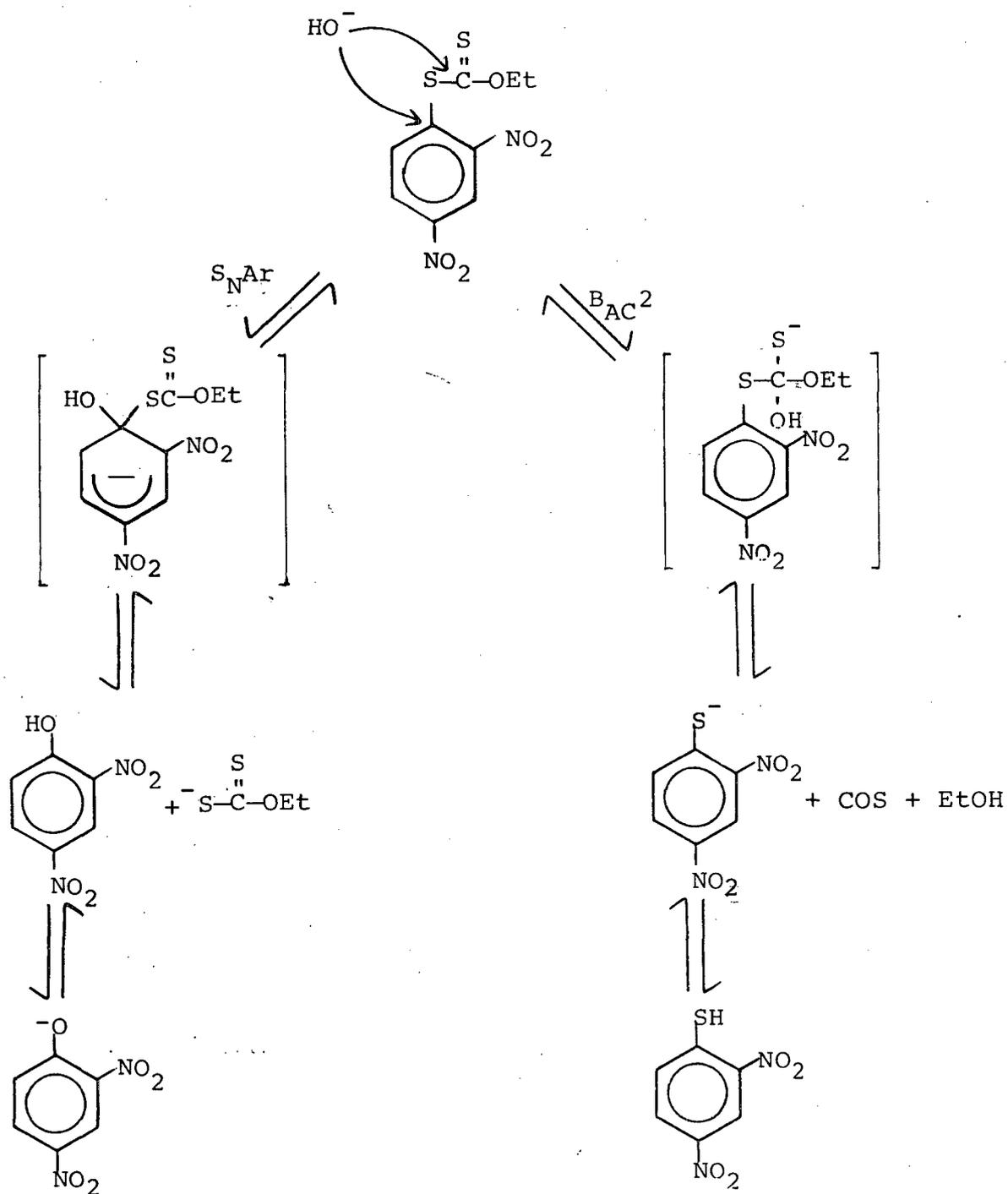
No caso dos ésteres xânticos ($R_1Z=SR_1O$, $X=S$ e $YR_2=SR_2$) o carbono do grupo tiocarbonila apresenta um grau de oxidação maior que os ácidos carboxílicos e tanto R_1O como SR_2 são grupos de saída potenciais. O intermediário tetraédrico formado pelo ataque do nucleófilo N (H_2O , OH^-) pode decompor-se de diversas formas. Se considerarmos somente rupturas acil-oxigênio (ou enxôfre) teríamos o esquema 1.



ESQUEMA 1

No caso de substituintes com valor de pKa elevado tal como EtOH, a ruptura será favorável à R_2SH quando seu pKa seja suficientemente mais baixo que EtOH. Isto foi observado para o etilxantato de etila, onde a velocidade de aparecimento de R_2SH foi igual que a de desaparecimento do éster xântico³³. Similar comportamento pode-se esperar dos ésteres derivados de metil-glucose-6-xantato.

A hidrólise do EXDNF poderia acontecer através dos mecanismos mostrados no esquema 2. O ataque do íon hidroxila no carbono aromático (mecanismos S_NAr), produziria etilxantato e 2,4-dinitrofenolato como produtos. Enquanto que o a



ESQUEMA 2

taque sobre o grupo tiocarbonila (mecanismo $B_{AC}2$) produziria 2,4-dinitrotiofenolato, sulfeto de carbonila e etanol.

Os espectros do 2,4-dinitrofenolato e 2,4-dinitrotiofenolato são diferentes (Figura 6). O primeiro apresenta um máximo a 360 nm e um ombro com inflexão em torno de 380 nm. O segundo apresenta somente um máximo a 408 nm. Os espectros dos produtos de reação do EXDNF mostram um máximo a c.a. 405 nm e outro a 300 nm (Figura 16). Como este máximo a 300 nm poderia ser atribuído ao etilxantato, a solução dos produtos foi acidificada até pH \approx 2, e em seguida basificada novamente. Em meio ácido o máximo a 405 nm desapareceu, mas aquele a 300 nm manteve-se, voltando ao espectro original em meio básico. Como o etilxantato decompõe-se rapidamente em meio ácido concluiu-se que o mesmo não é produzido na hidrólise. O espectro dos produtos é interpretado como devido ao 2,4-dinitrotiofenolato, sendo o máximo a 300 nm devido provavelmente a sulfeto de carbonila. Portanto, a reação observada é a reação de hidrólise do xantato, sendo o ataque nucleofílico sobre o anel, desprezível.

3.3 - Hidrólise básica

A pendente +1 do perfil de pH na faixa de pH 8 - 14, observada nos diferentes ésteres estudados, caracteriza a hidrólise básica específica pelo íon hidroxila. Os dois mecanismos possíveis são $B_{AC}2$ (ruptura acil-enxôfre) ou $B_{AL}2$ (ruptura alquil-enxôfre) (Esquema 3). Pelas razões acima mencionadas, as rupturas acil ou alquil-enxôfre, não parecem ser de nenhuma importância na etapa determinante da reação. O me

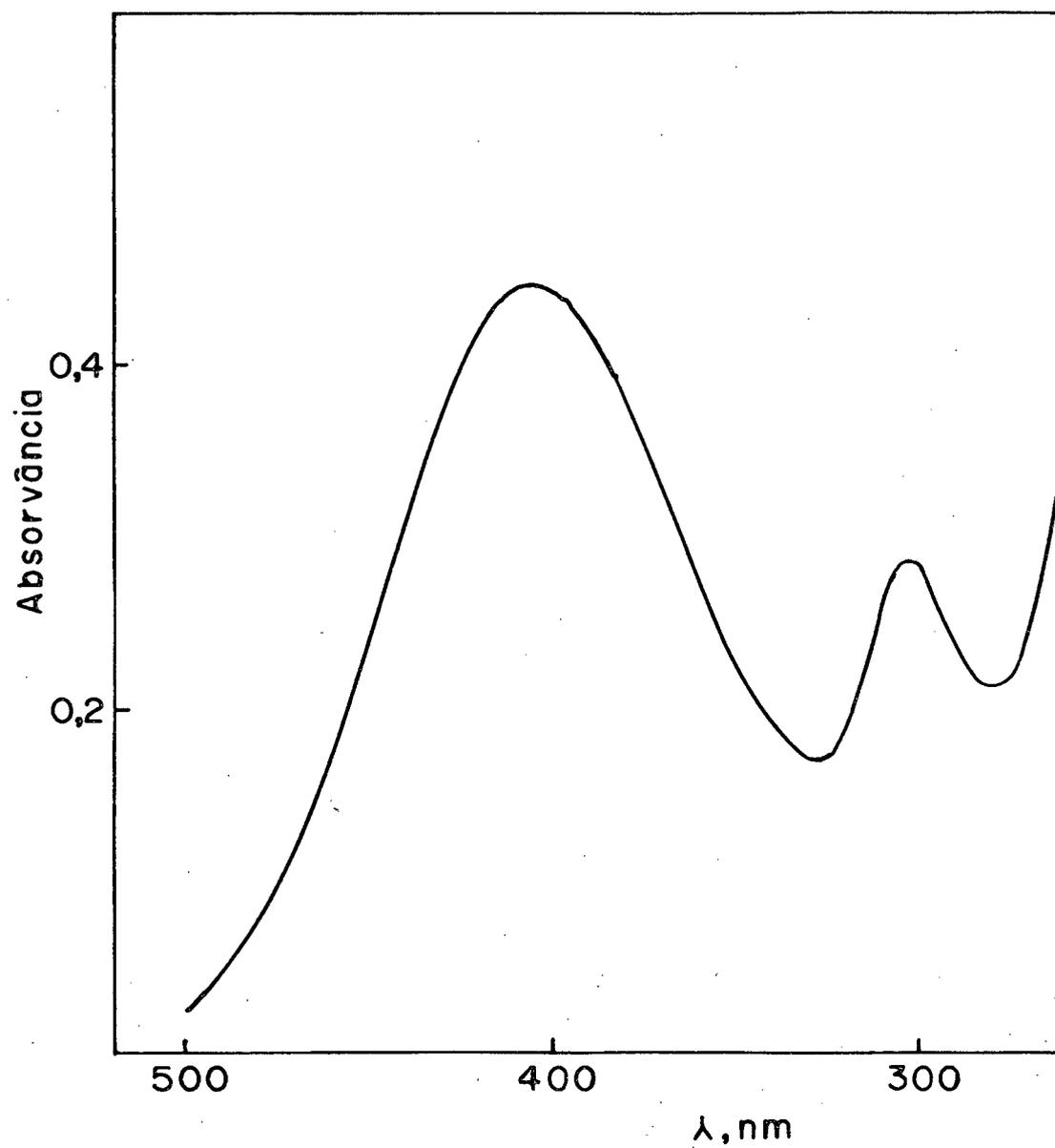
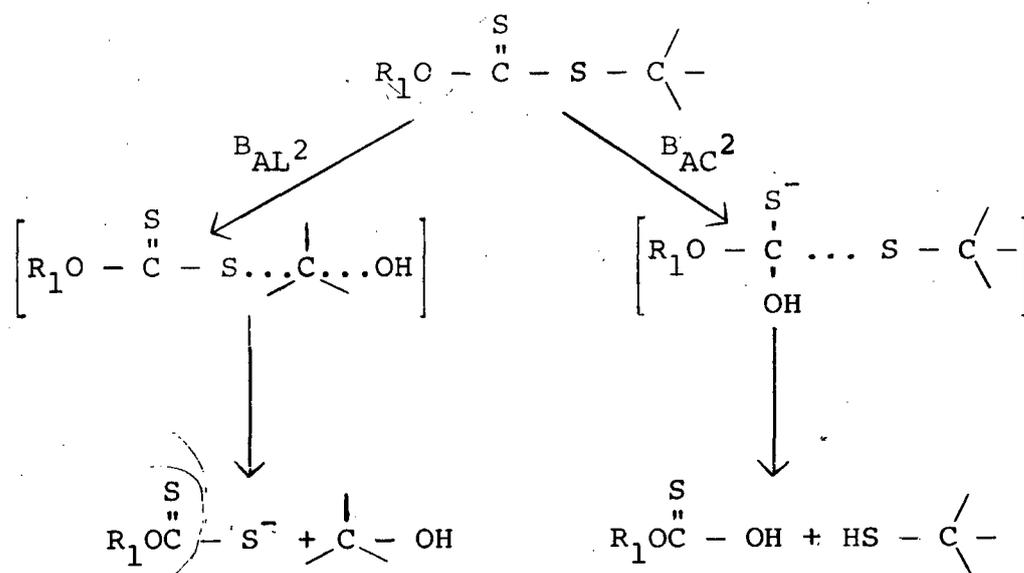


FIGURA 16 - Espectro U.V. dos produtos da reação de hidrólise do EXDNF.

canismo $B_{AL}2$ não produz mercaptano como produto. Portanto se a hidrólise do etilxantato de etila produz etilmercaptano, os outros membros da série estudada, com pKa's do grupo SH menores, devem reagir com o mesmo tipo de ruptura que evidencia o mecanismo $B_{AC}2$. As etapas deste mecanismo são mostradas no esquema 4, de onde aplicando-se a aproximação do estado estacionário para T- e To temos que

$$k_{OH} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \left(\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right) \quad (30)$$

O termo $K_a / (K_a + [H^+])$ deve ser aproximadamente igual a unidade se $K_a \gg [H^+]$. Para mercaptanos do tipo R_2SH ⁴⁵, as constantes



ESQUEMA 3

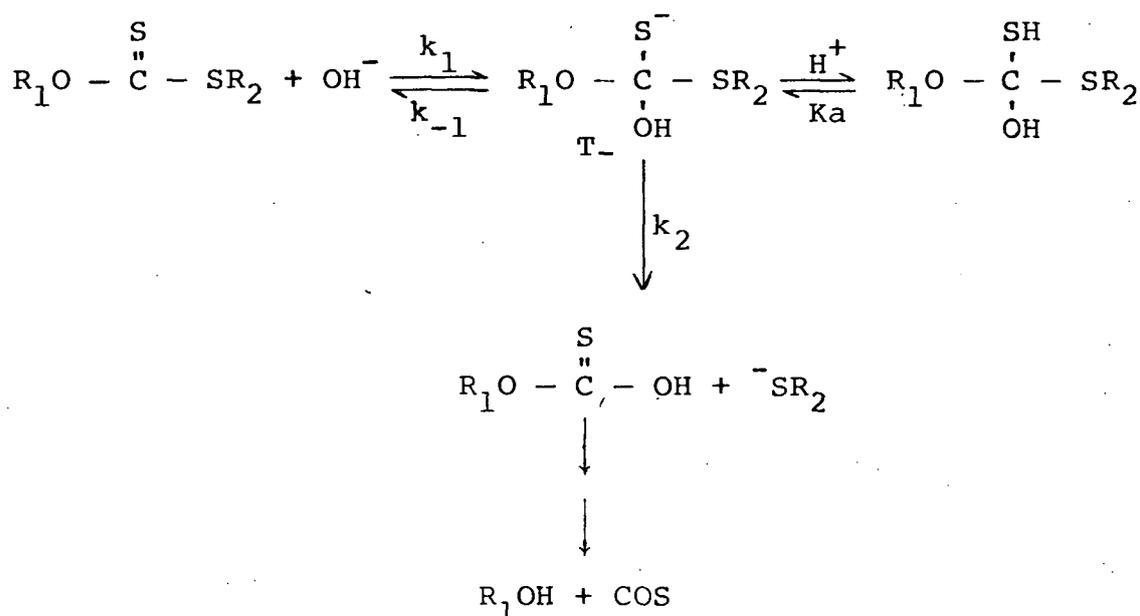
de dissociação ácida seguem a equação 31, onde $p = 3,402$ e $(pKa)_{MeSH} = 10,168$. Os valores de σ_I para OH, SMe e OMe são 0,25, 0,19 e 0,25, respectivamente⁴⁷. Sendo $\sigma^* = 2,22 \sigma_I$ ⁴⁸, obtem-se para To o valor de $pKa = 4,95$. Assim podemos dizer que $K_a \gg [H^+]$ na faixa em que a catálise básica é importante ($pH > 8$)

e portanto a equação 30 pode ser simplificada para a equação 32.

$$(pKa)_{RSH} = -\rho\sigma^* + (pKa)_{MeSH} \quad (31)$$

$$k_{OH} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (32)$$

O plote $\log k_{OH}$ vs $pKa(RSH)$ é mostrado na figura 17 relativa aos dados da tabela XX. Os pKa 's de RSH ($R=Et$)



ESQUEMA 4

la, Benzilã e p-nitrobenzilã) foram obtidos na literatura ⁴⁹. O pKa do 2,4-dinitrotiofenol foi calculado utilizando-se a equação 33 onde σ_o e σ_p são as constantes de substituintes do

$$pKa(ArSH) = -\rho(\sigma_o + \sigma_p) + pKa(C_6H_5SH) \quad (33)$$

grupo NO_2 ⁵⁰. O valor de $\rho = 2,50$ foi determinado através do plote $pKa(RSH)$ vs σ - para diferentes tiofenóis (Figura 18, Ta

TABELA XX - Constantes de velocidade de segunda ordem, da catálise básica específica de alguns ésteres xânticos a 35°C em 20 % metanol aquoso ^a.

Composto	pKa (RSH)	$10^2 \times k_{OH^-} (M^{-1} \cdot s^{-1})$	$3 + \log k_{OH^-}$
EXE	10,5	0,52 ^b	0,72
EXB	9,43	1,53 ^c	1,18
EXB	9,43	5,57 ^d	1,72
MGXB	9,43	284 ^d	3,46
EXNB	8,60	13,7 ^d	2,14
MGXNB	8,60	539 ^d	3,73
EXDNF	0,92	1376 ^d	4,14

a - as constantes k_{OH^-} foram calculadas a partir dos valores das constantes de pseudo primeira ordem assumindo a equação:

$$k_{obs} = k_{H_2O} + k_{OH^-} [OH^-]$$

b - em meio aquoso

c - em 20 % dioxano-aquoso

d - valor médio entre o valor calculado graficamente e o calculado pelo método dos mínimos quadrados.

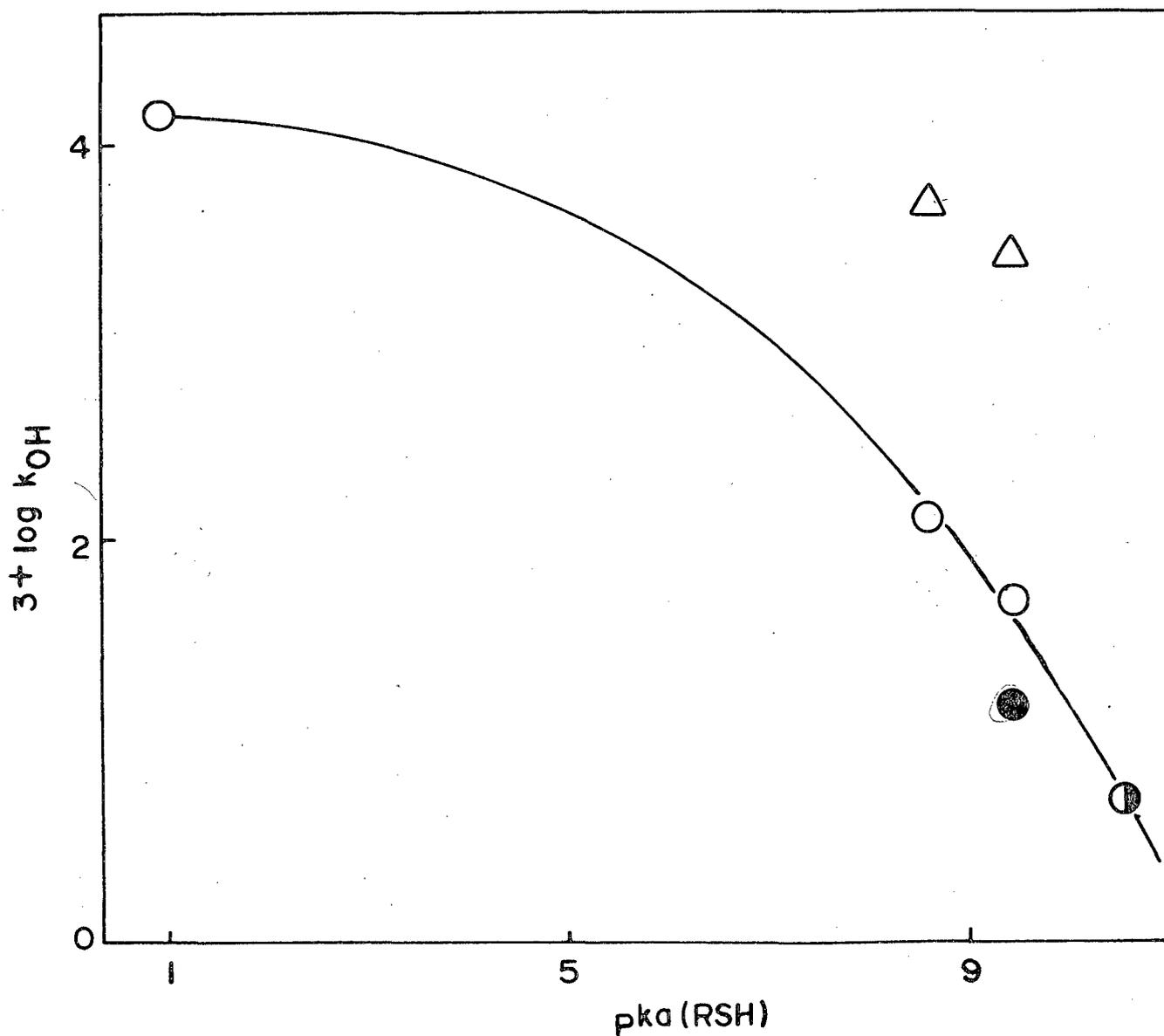


FIGURA 17 - Plote de $\log k_{OH^-}$ vs $pK_a(RSH)$ para a s\u00e9rie de \u00e9steres estudados. C\u00edrculos, $EtO(CS)SR$; tri\u00e2ngulos, $MGO(CS)SR$; (●), 20% dioxano; (◐), meio aquoso. Demais valores em 20 % MeOH.

bela XXI). O valor de $\sigma_{\text{O}}^{-}(\text{NO}_2)$ foi calculado utilizando-se os parâmetros da equação de Hammett para fenóis e ácidos benzóicos (Tabela XXII). Com os parâmetros relativos a fenóis calculou-se para o 2,4-dinitrofenol ($\text{pKa} = 4,11$) que $\sigma_{\text{O}}^{-}(\text{NO}_2) = 1,48$. Para o ácido 2,4-dinitrobenzóico, considerando-se o pKa do ácido p-nitrobenzóico igual a 1,084, determinado com os parâmetros respectivos, o valor calculado para $\sigma_{\text{O}}^{-}(\text{NO}_2)$ foi igual a 1,88. Utilizando-se $\sigma_{\text{O}}^{-}(\text{NO}_2) = 1,68$ (valor médio) e os parâmetros relativos a tiofenóis (Tabela XXII) foi calculado que para o 2,4-dinitrotiofenol $\text{pKa}(\text{RSH}) = 0,92 \pm 0,22$.

Observa-se na figura 17 que os valores dos metil glucose-6-xantatos de benzila e p-nitrobenzila, são anormalmente altos. Uma possível explicação para isto seria a formação de micelas destes compostos. O α -metil-D-glucopiranosil-6-xantato de benzila (MGXB) apresenta uma constante micelar crítica (CMC) de $1,0 \times 10^{-4}$ que é da mesma ordem de magnitude da concentração de xantato usada nas reações evidenciando - se a possível formação de micelas destes compostos.

Esta possível catálise micelar poderia ser explicada pelo caráter hidrofílico do fragmento carboidrato que deixaria exposto o grupo tiocarbonila ao ataque do íon hidroxila aumentando a velocidade por um efeito de concentração do íon hidroxila ao redor da micela.

O mecanismo $B_{AC}2$ acontece em duas etapas:

- formação do intermediário tetraédrico T_1 através de um estado de transição 1 (XI) (Figura 19).
- decomposição de T_1 através de um estado de transição 2 (XII) para a formação de produtos.

TABELA XXI - Valores de pKa(RSH) e σ^- para diferentes tiofenóis.

X(substituintes)	pKa ^a	σ^-	Referência ^b
H	7,80	0,0	51
p-Cl	7,50	0,23	51
p-COO ⁻	5,80	0,73	51
p-NO ₂	5,10	1,24	47

a - Referência 49

b - Referente a σ^-

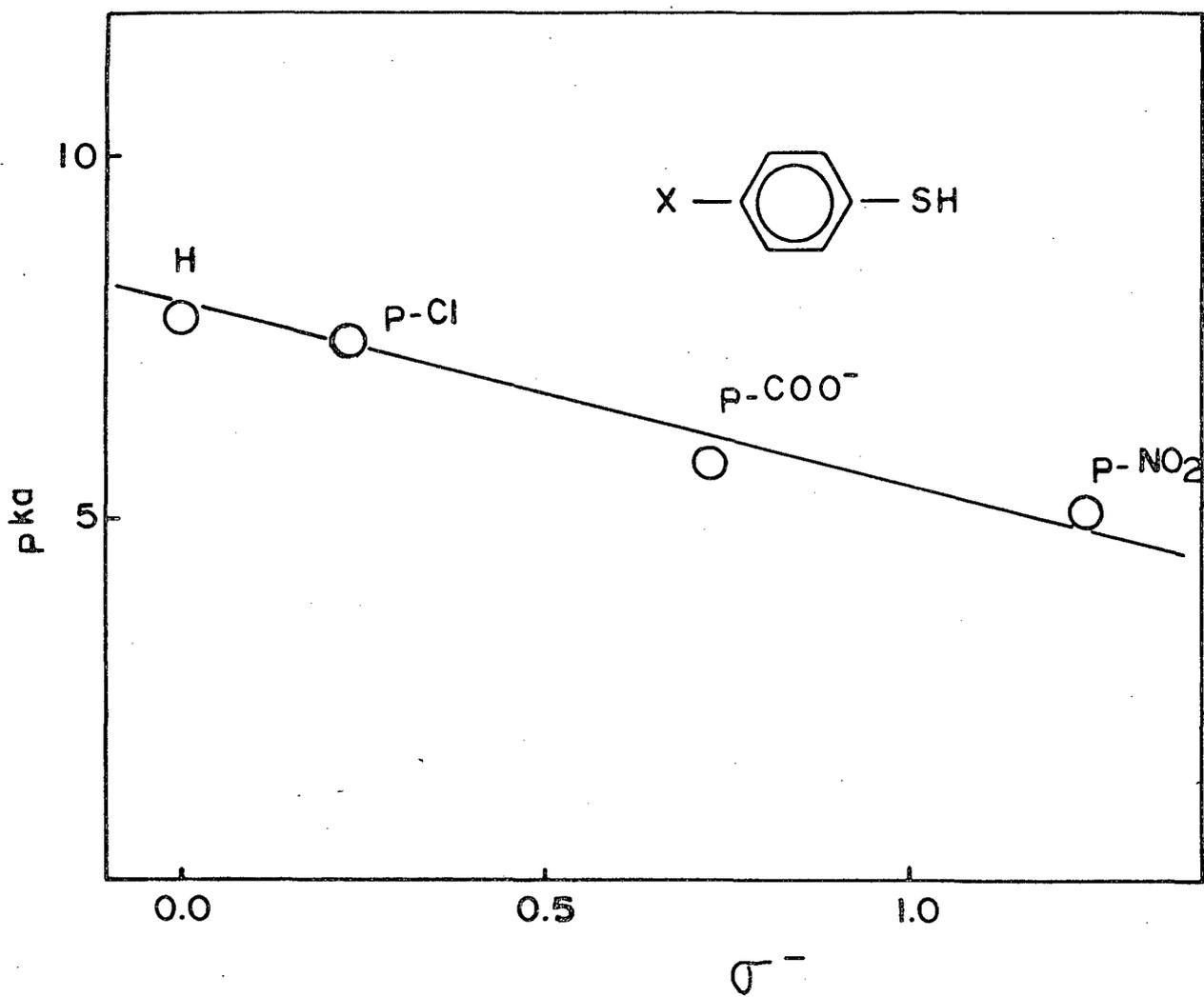
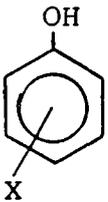
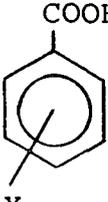
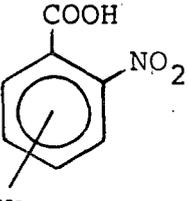
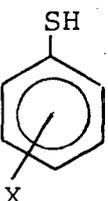
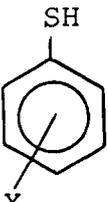


FIGURA 18 - Plote de pKa(X) vs σ^- para diferentes tiofenóis.

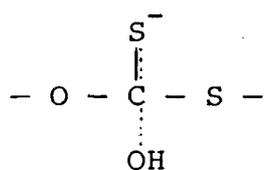
TABELA XXII - Valores dos parâmetros da equação de Hammett para a dissociação de diferentes ácidos.

Espécies	pKa (X=H)	ρ	Referência
	9,847	2,113	46
	4,203	1,00	51
	2,206	0,905	47
	7,666 ^a	2,236 ^a	45
	8,0	2,50 ^b	49

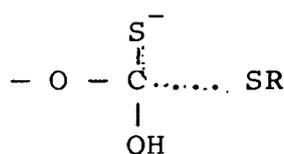
a - Valores obtidos em EtOH (48,9 %)

b - Valor determinado no presente trabalho através do plote $pK_a(RSH)$ vs σ - para diferentes tiofenóis.

Isto pode ser visualizado num diagrama energia livre-coordenada de reação (Figura 19). No caso dos estados de transição 1 e 2 não terem uma diferença apreciável de energia livre, k_{OH^-} depende dos valores de k_1 , k_{-1} e k_2 (Equação 32). As mudanças estruturais do fragmento SR influenciarão ambas as etapas. Entretanto, o efeito será maior sobre a ruptura da ligação C ... SR que sobre o ataque do íon hidroxila ao grupo tiocarbonila, devido à atenuação da ponte de enxôfre (Esquema 4).



(XI)



(XII)

O resultado destes efeitos pode ser melhor analisado considerando dois casos extremos:

I - quando a formação do estado de transição 1 é determinante da reação (Figura 19-C).

$$k_2 \gg k_{-1}$$

II- quando a formação do estado de transição 2 é determinante da reação (Figura 19-D).

$$k_2 \ll k_{-1}$$

No caso I a equação 32 fica reduzida a:

$$k_{\text{OH}^-} = k_1 \quad (34)$$

Uma mudança do pKa do grupo que sai -SR, produzirá uma mudança linearmente relacionada com o $\log k_{\text{OH}^-}$, com uma pequena penden

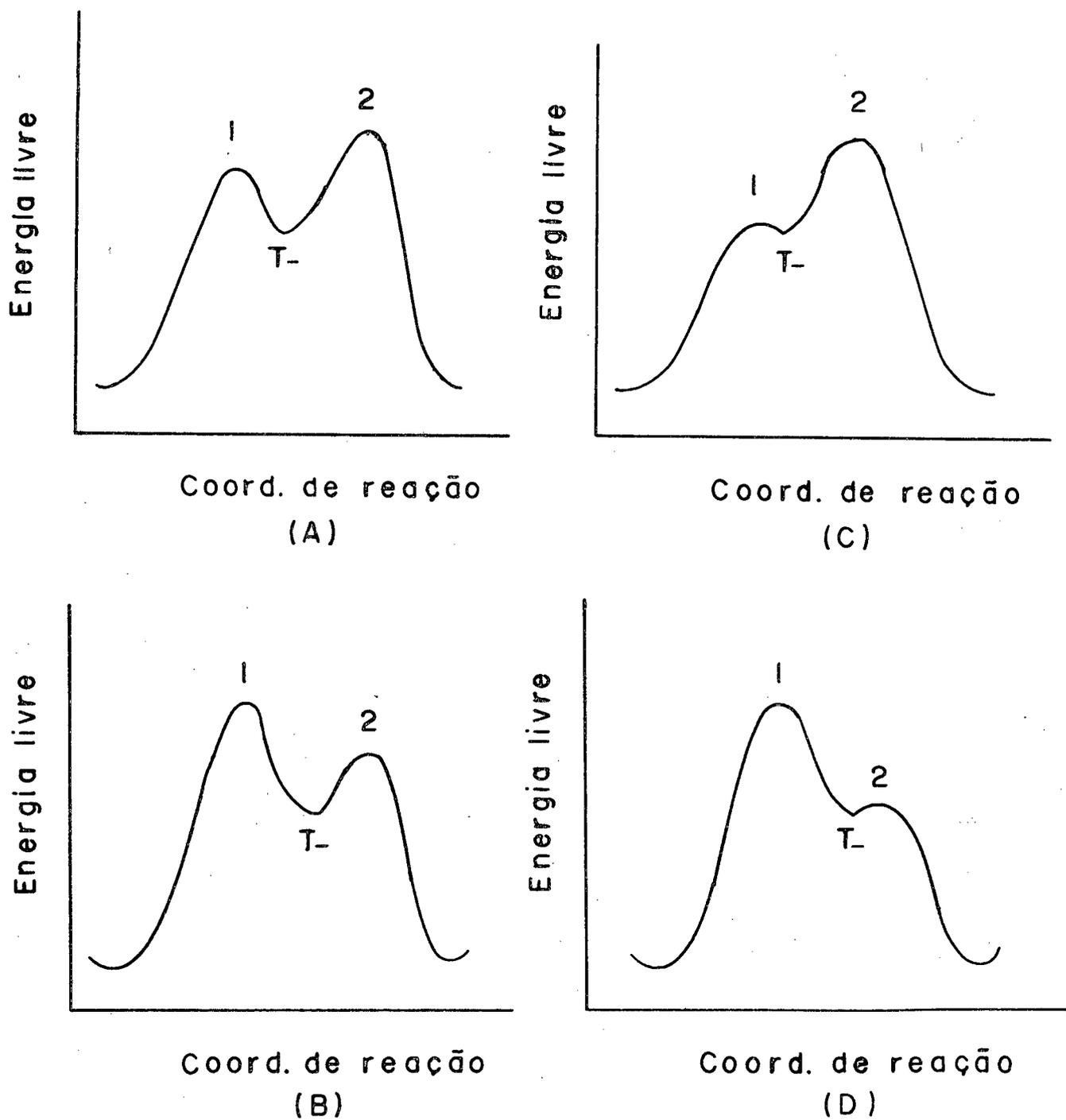


FIGURA 19 - Diagramas de energia livre vs coordenada de reação, para a hidrólise básica de alguns ésteres xânticos pelo mecanismo B_{AC}^2 .

te negativa ρ_1 .

$$\log k_{\text{OH}} / k_{\text{OH}}^{\circ} = \rho_1 \sigma_{\text{I}} \quad (35)$$

No caso II a equação 32 pode ser expressa como

$$k_{\text{OH}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 = Kk_2 \quad (36)$$

onde K é a constante de pré-equilíbrio para formar T₋. A relação linear de energia livre esperada, para uma mudança do pKa (RSH) do grupo que sai é a equação 37 que é equivalente a equação 38 onde ρ_1' e ρ_2 são as constantes de reação para as etapas

$$\log k_{\text{OH}}/k_{\text{OH}}^{\circ} = \log K/K^{\circ} + \log k_2/k_2^{\circ} \quad (37)$$

$$\log k_{\text{OH}}/k_{\text{OH}}^{\circ} = (\rho_1' f + \rho_2) \sigma_{\text{I}} \quad (38)$$

1 e 2 do mecanismo e f é o fator de atenuação da ponte de enxôfre. Por exemplo, para um grupo metilênico o fator de atenuação é 0,36⁵¹.

Na impossibilidade de se calcular os valores de σ_{I} para os diferentes grupos substituintes, pode-se usar os valores de pKa(RSH), que estarão linearmente relacionados (Equação 39) com esses hipotéticos σ_{I} 's, de forma que se define⁵² (Equação 40).

$$\text{pKa(RSH)} = -\rho \sigma_{\text{I}} + \text{pKa(MeSH)} \quad (39)$$

$$-\frac{\partial \log k_{\text{OH}}}{\partial \text{pKa(RSH)}} = \beta_{\text{lg}} \quad (40)$$

assim,

$$\log k_{OH} = \beta_{1g} \text{ pKa(RSH)} + \text{cte} \quad (41)$$

Pelas equações 34 e 36 podemos observar que β_{1g} dependerá da etapa determinante da reação. Se por exemplo o mecanismo for do tipo da figura 19-A, a estabilização do estado de transição 2 poderá levar a uma mudança das energias livres de 2 e 1, e o perfil da reação ficará finalmente como na figura 19-B onde a etapa determinante da reação é a formação do intermediário T- e β_{1g} diminuirá até um valor nulo quando pKa(RSH) decresce. De acordo com a equação 42 sabemos que diminuindo o pKa(RSH), β_{1g} diminui tornando $p_y > 0$ e conseqüentemente o efeito observado é o efeito Hammond e portanto paralelo a coordenada de reação.

$$\frac{\partial \beta_{1g}}{\partial \text{ pKa(RSH)}} = p_y \quad (42)$$

Portanto, ainda que seria necessário completar o plote da figura 17 na faixa de pKa(RSH) 3-7, a curvatura observada leva-nos a concluir que a hidrólise dos alquilxantatos S-substituídos estudados acontece para grupos de saída pobres (por exemplo -SEt), com uma etapa determinante de velocidade, correspondente a saída do grupo -SR a partir do intermediário T-. A medida que o pKa(RSH) do grupo decresce, esta etapa passa a ser mais rápida e a formação de T- passa a ser parcialmente determinante. Dizemos parcialmente porque aparentemente ambas as etapas não diferem muito energeticamente.

Uma mudança onde o ataque do nucleófilo chega a ser determinante da velocidade acontece com outros ésteres al

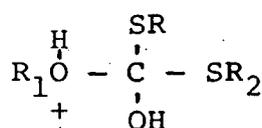
tamente reativos tal como acetato de 2,4-dinitrofenila e íon n-acetoxi-4-metoxi-piridínio ⁵³.

Também a hidrólise de tionoésteres, quando o grupo que sai é acídico (p-nitrofenóxido), depende primeiramente da habilidade do enxôfre para estabilizar a carga negativa que se cria com o ataque do nucleófilo OH⁻ ²⁹.

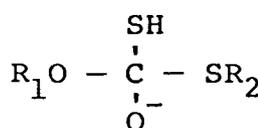
3.4 - Hidrólise espontânea

O plote log k_{H₂O} vs pKa(RSH) apresenta um mínimo para o etilxantato de p-nitrobenzila (Figura 20, Tabela XXIII) o que pode ser considerado como forte evidência de uma mudança de mecanismo ^{48,54}.

A hidrólise espontânea é considerada catalisada pela água e outras espécies de intermediários podem estar em equilíbrio e chegar a ser importantes para a reação acontecer na faixa de pH onde este mecanismo é importante (Esquema 5). Não foram consideradas as espécies da forma (XIII) e (XIV).



(XIII)



(XIV)

Em geral o oxigênio aceita mais facilmente um próton que o enxôfre em compostos do tipo R₁ - X - R₂. Para metanol e dietil éter o pKa é -2 e -3,6 respectivamente, enquanto que o metilmercaptano e dimetilsulfeto apresentam um pKa de -6,8 e -5,4 respectivamente ⁵⁵. Mas o efeito do substituinte R₂ na basicidade do tiol-enxôfre deve ser bem maior que sobre

TABELA XXIII - Constantes de velocidade para a hidrólise espontânea de alguns ésteres xânticos a 35°C em 20 % metanol, a menos que seja indicado ^a.

Compostos	pKa(RSH)	$10^6 \times k_{H_2O} (s^{-1})$	$8 + \log k_{H_2O}$
EXE	10,50	8,93 ^b	2,95 ✓
EXB	9,43	0,77 ^c	1,89
MGXB	9,43	0,085	0,93
EXNB	8,60	0,164	1,22
MGXNB	8,60	0,49	1,69
EXDNF	0,92	15,5	3,19

a - Constantes de velocidade determinadas através dos platôs formados na faixa de pH = 6-8.

b - em meio aquoso

c - 20 % dioxano aquoso

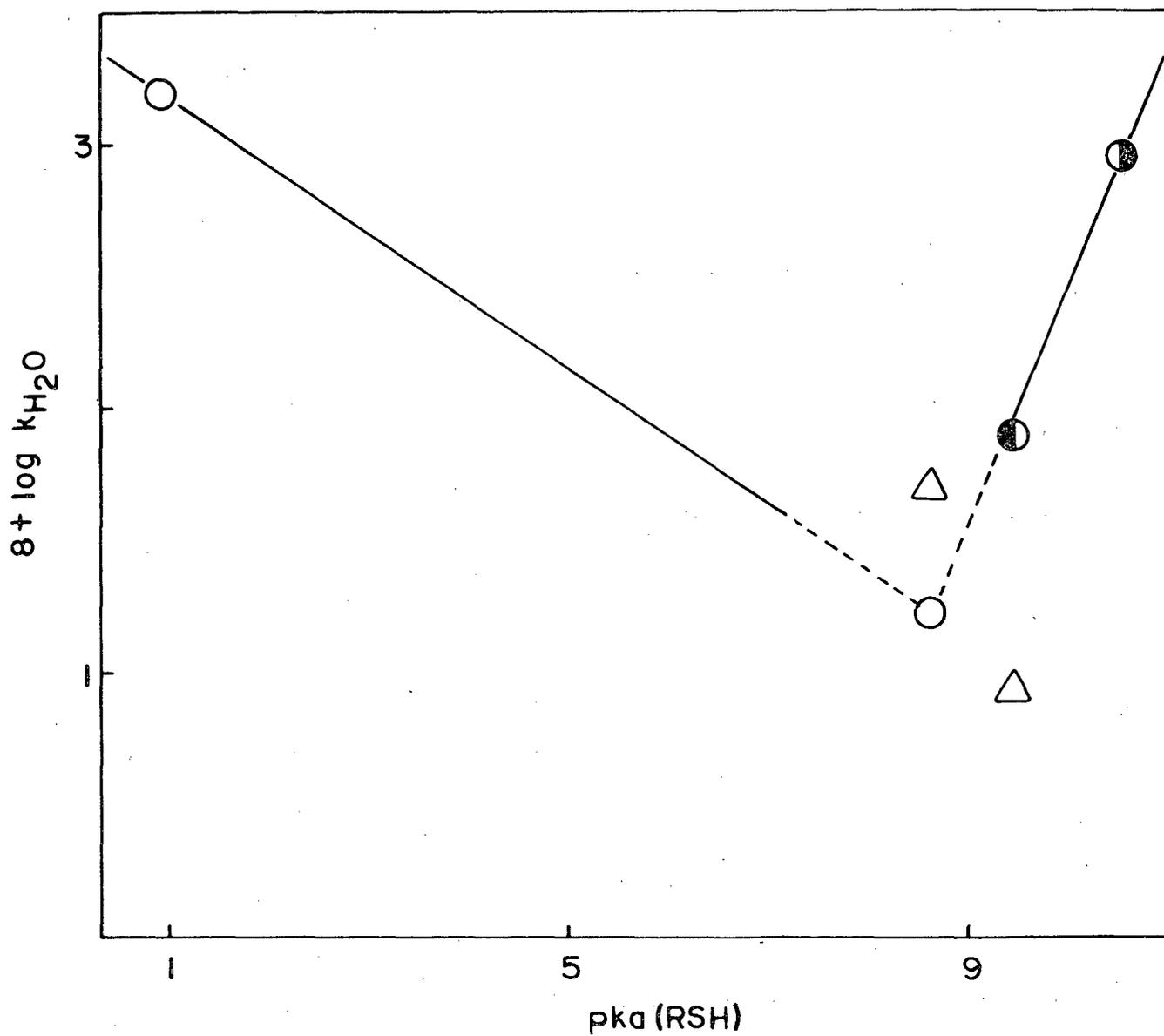
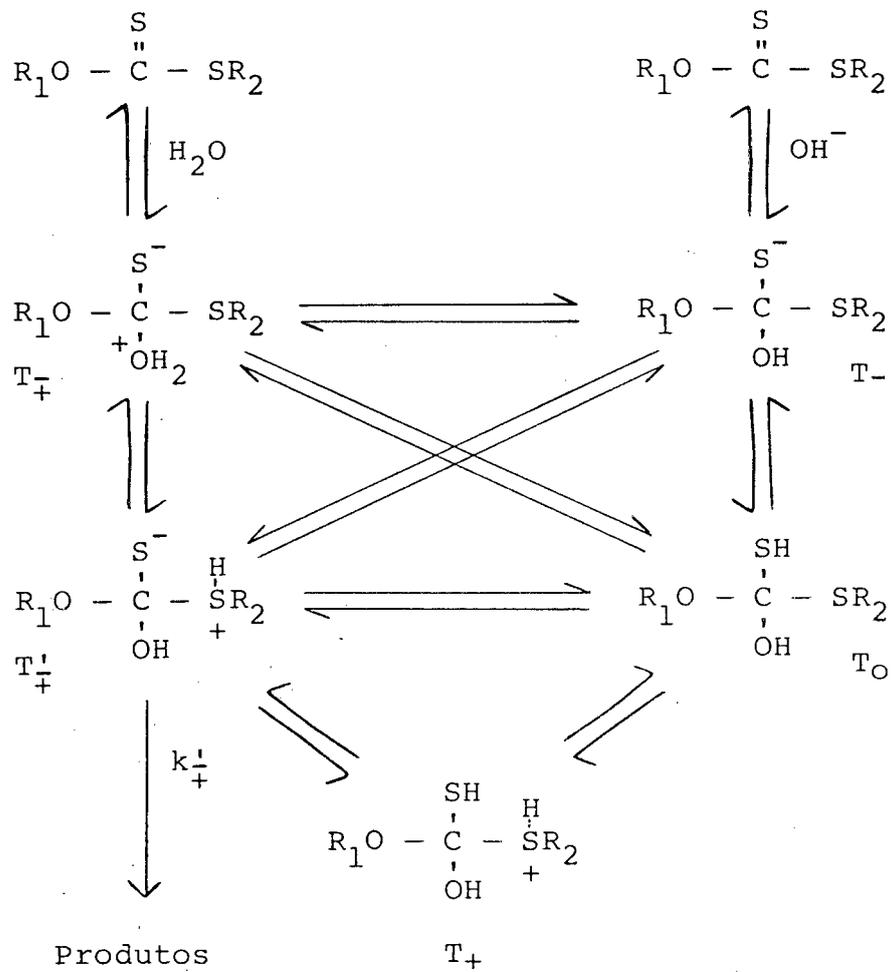


FIGURA 20 - Plote de $\log k_{H_2O}$ vs $pKa(RSH)$ de alguns ésteres xânticos em 20 % MeOH a $35^\circ C$; círculos, EtO(CS)SR; triângulos, MGO(CS)SR: (●), 20 % dioxano-aquoso; (◐), meio aquoso.

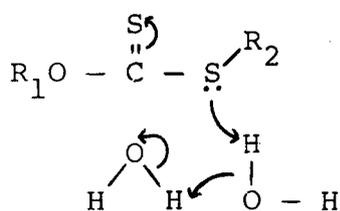


ESQUEMA 5

o alcoxi-oxigênio.

A decomposição do intermediário T_0 pode acontecer pela expulsão do grupo que sai pela formação da carga negativa sobre o enxôfre (T_-) (ou sobre o oxigênio, XIV). Para T_0 o pKa do grupo SH, calculado anteriormente, tem um valor ao redor de 5. Este processo já foi analisado para a catálise básica específica.

A outra forma de decomposição de T_0 , seria por catálise ácida específica, ou seja, protonação do alcoxi-oxigênio ou tiol-enxôfre. Ambos os processos produziram bons grupos de saída e a etapa determinante seria a formação de intermediários do tipo T_{\mp}^+ ou T_+ (Esquema 5). Uma alternativa interessante é que o produto se forme através do intermediário T_{\mp}^+ , desde que a protonação do tiol-enxôfre diminuiria o pKa do SH e ambas as forças diretivas do S^- e $-\overset{H}{\underset{+}{S}}R_2$ favoreceriam sua decomposição. Este caminho cumpre a forma da equação cinética e a pendente $\alpha = \partial \log k / \partial pK_{HA} < 0$ para a série estudada exceto EXDNF. Quando o grupo de saída é suficientemente ácido a etapa determinante passaria ser a formação de T_{\mp}^+ , ou seja, o ataque nucleofílico da água com uma pendente $\beta_{nuc} = \partial \log k / \partial pK_{nuc} > 0$.



(XV)

Pode-se argumentar que sendo a água um nucleófilo muito menos efetivo que o íon hidróxido, a primeira etapa de formação do intermediário tetraédrico deveria ser determinante da reação para toda a série, mas talvez a formação do in

intermediário T_{\mp} pode ser favorecida por um mecanismo sincrônico (XV) ou por uma sequência de catálise básica e ácida específica que apareceria muito lenta devido a protonação de T^{-} , considerando a faixa de pH estudada e que a aproximação da equação 30 não é mais válida, e a formação de T_{\mp} é muito desfavorável.

3.5 - Hidrólise ácida

Os dados para analisar a catálise ácida são muito reduzidos de modo que apenas nos limitaremos a analisar a tendência do plote $\log k_{H^+}$ vs $pK_a(RSH)$ apresentado na Figura 21, segundo a Tabela XXIV. Estes valores foram medidos a $100^{\circ}C$ e corrigidos para $35^{\circ}C$. O etilxantato de etila não aparece nestes dados porque a pH 4 ainda não aparece catálise ácida (Figura 10).

É de se esperar que a $100^{\circ}C$ a formação de micelas seja mínima e observamos que agora os valores das constantes de velocidade da catálise ácida específica dos xantatos de metilglucose, não diferem muito dos etil xantatos análogos.

Em geral as constante k_H , aumentam com o decréscimo do $pK_a(RSH)$, com um $\beta_{1g} = 0,24$. Dois tipos de mecanismos podem ser considerados (Esquema 6). No mecanismo A2 vemos que ele se processa através de intermediários similares aos discutidos na hidrólise espontânea. Neste caso a etapa determinante da velocidade seria o ataque da água sobre o ácido conjugado.

O mecanismo A1 supõe a formação de um íon tiocarboxônio na etapa determinante. Os critérios para distinguir os mecanismos tem sido amplamente discutidos na literatura ^{56,57}. Intermediários do tipo alquil tiocarboxônio tem sido

TABELA XXIV - Constantes de velocidade de segunda ordem, da hidrólise ácida de alguns ésteres xânticos a 35°C em 20% metanol aquoso ^a.

Composto	pKa (RSH)	$10^2 \times k_{H^+} (M^{-1} s^{-1})$	$2 + \log k_{H^+}$
EXE	10,50	-	-
EXB	9,43	4,72	0,67
MGXB	9,43	12	1,08
EXNB	8,60	5,80	0,76
EXNB	8,60	11,0 ^b	1,04
MGXNB	8,60	10	1,00
EXDNF	0,92	546	2,74

a - As constantes k_{H^+} a 35°C foram calculadas a partir dos valores das constantes de pseudo primeira ordem observadas a pH=4 a 100°C, assumindo a equação:

$$k_{obs} = k_{H_2O} + k_H [H^+]$$

Devem ser considerados como valores aproximados.

b - Em ambiente nitrogenado

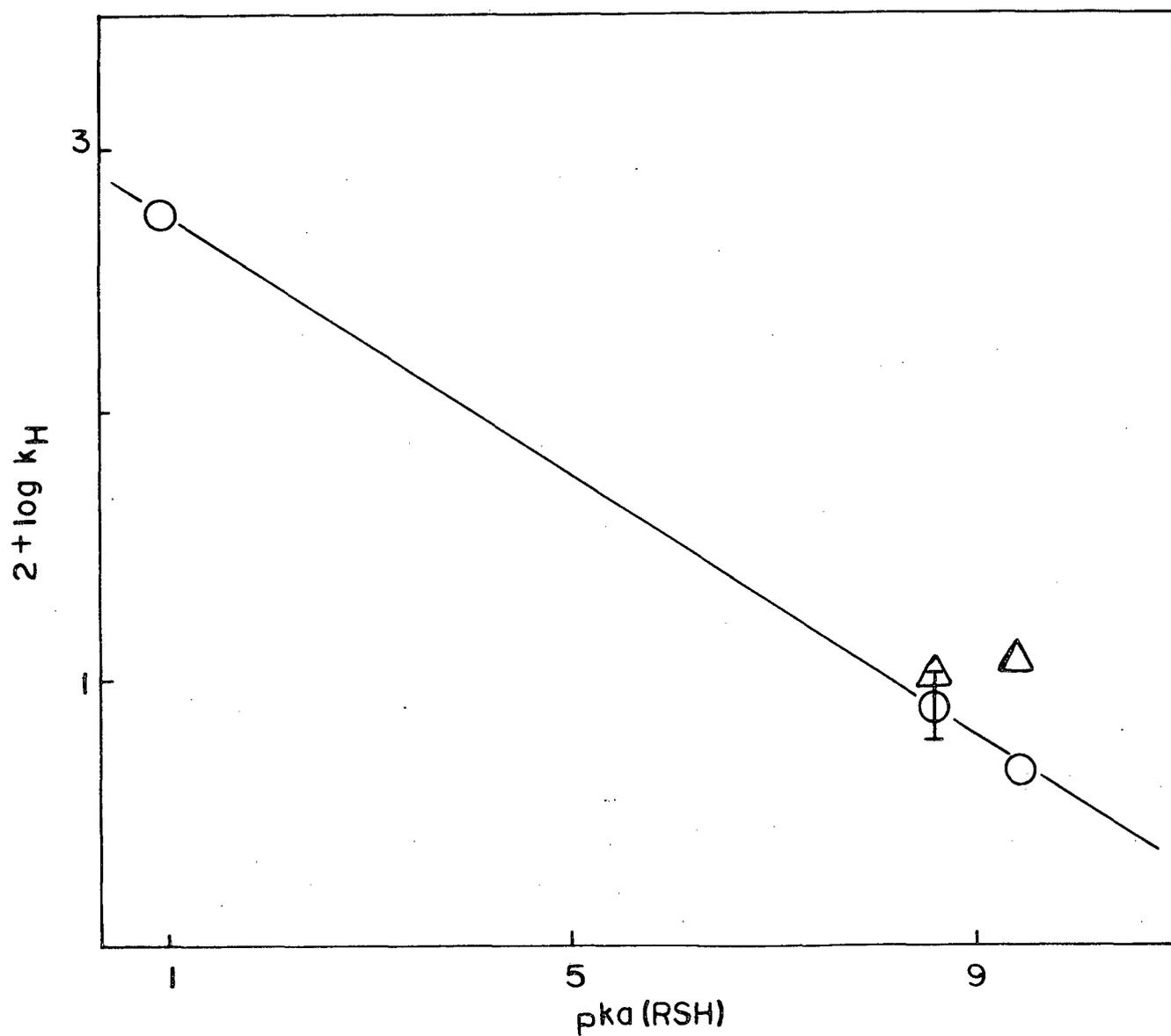
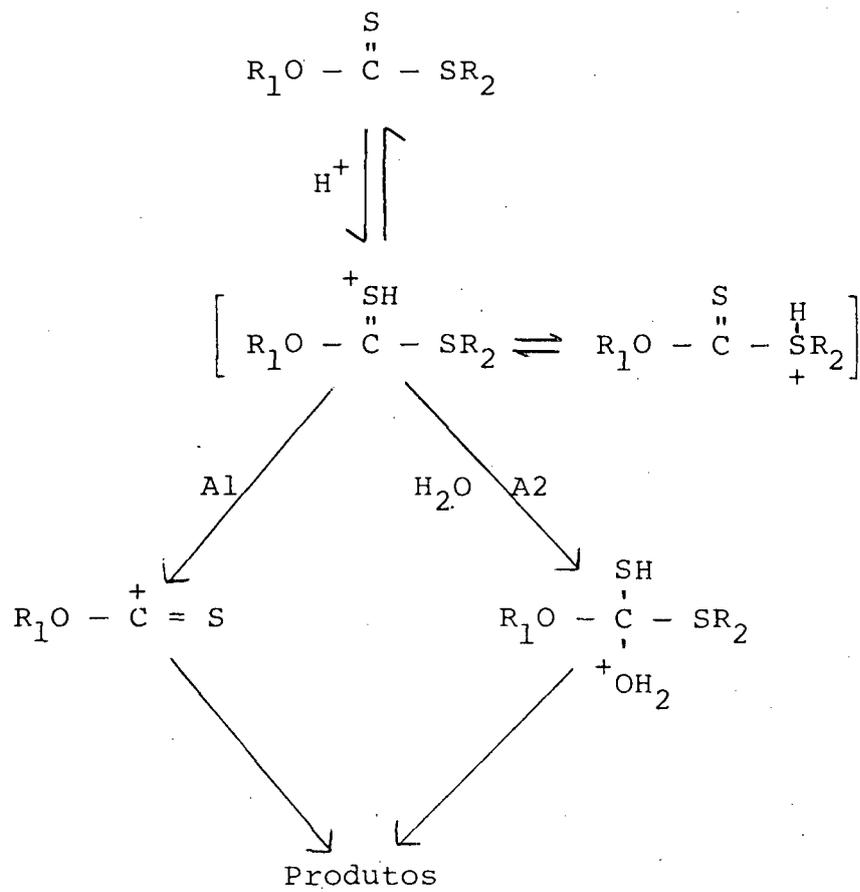


FIGURA 21 - Plôte de $\log k_{H^+}$ vs $pK_a(RSH)$ para a série de ésteres xânticos estudados. Círculos, $EtO(CS)SR$; triângulos $MGO(CS)SR$. Valores determinados para $pH=4$ e em 20 % $MeOH$.



ESQUEMA 6

postulados na hidrólise de ésteres de clorotioformatos onde o íon cloreto é um grupo que sai tão efetivo quanto o 2,4-dinitrofenila ⁵⁸.

3.6 - Conclusões

A hidrólise básica dos ésteres xânticos parece acontecer por um mecanismo $B_{AC}2$, sendo os estados de transição para o ataque do íon hidroxila para formar um intermediário tetraédrico e o outro quando $-SR_2$ sai, relativamente próximo energeticamente. Estes resultados diferem de outros ésteres oxigenados análogos.

A hidrólise espontânea mostra uma mudança de mecanismo que pode ser atribuído à estabilidade relativa dos diferentes intermediários tetraédricos em equilíbrio, em relação ao ataque pela água.

B I B L I O G R A F I A

- (01) - WARDELL, J. L. - Preparation of thiols. In: PATAI, S. Ed. The Chemistry of the thiol group. Parte I. London. J. Wiley e Sons. 1974, p. 163 - 258.
- (02) - YOSHIDA, H.; OGATA, T. e INOKAWA, S. - The Conversion of Some Alkylxanthates to the Corresponding Trithiocarbonates. The Nucleophilic Reaction of -SCSSR. Bull. Chem. Soc. Japan. 44, 3106 - 8 (1971).
- (03) - IQBAL, S. M. e OWEN, L. N. - Dithiols. Part XXI. Dithiols from Cyclic Trithiocarbonates. J. Chem. Soc. 1030 - 36 (1960).
- (04) - OVERBERGER C. G. e DRUCKER, A. The preparation of meso and DL- α, α' -stilbenedithiol, meso and DL-2,3-butanedithiol, and DL-1,2,3,4-butanetetrathiol. J. Org. Chem. 29, 360 (1964).
- (05) - HAYASHI, S.; FURUKAWA, M.; FUJINO, Y.; NAKAO, T. e NAGATO, K. - Reactions of Epoxides. I. Synthesis of Trithiocarbonate by the Reaction of Epoxide with Alkali Xanthate. Chem. Pharm. Bull. 19, 1594 - 97 (1971).
- (06) - TOMITA, K. e NAGANO, M. - Studies on Organo Sulfur Compound. (V.) The Reaction of 4-alkylidene-1,3-oxathiolane-2-thiones and Metal Xanthate. Chem. Pharm. Bull. 17, 2442 - 47. (1969).
- (07) - TOMITA, K. e NAGANO, M. - Studies on Organo Sulfur Compounds. (VI) The Reaction of S-Methyl-0- α -acetylenyl

Xanthates and Metal Xanthates. Chem. Pharm. Bull. 20,
2302 - 7 (1972).

- (08) - KAWATA, T.; HARANO, K. e TAGUCHI, T. - Catalytic Rearran-
gement of Xanthates to Dithiolcarbonates. Chem. Pharm.
Bull. 21, 604 - 8 (1973).
- (09) - GOULD, E. S. "Mechanism and Structure in Organic Chemis-
try". Holt, Rinehart and Winston, New York, 1959, p.
500 - 4.
- (10) - LOWRY, T. H. e RICHARDSON, K. S. - "Mechanism and Theory
in Organic Chemistry". Harper & Row, New York, 1976 ,
p. 376 - 449.
- (11) - TAGUCHI, T.; KIYOSHIMA, Y; KOMORI, O e MORI, M. - An impro-
vement in syntheses of mercaptans via thiolesters, Te
trahedron Letters, 41, 3631 - 34 (1969).
- (12) - DJERASSI, C.; GORMAN, M.; MARKLEY, F. X. e OLDENBURG, E.
B. - Studies in Organic Sulfur Compounds. VII . Li-
thium Aluminum Hydride Reduction of Xanthates to Mer-
captans. Synthesis of Substituted β -Mercaptoethanols.
J. Amer. Chem. Soc., 77, 568 (1955).
- (13) - REID, E. E. - "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" -
(Thiocarbonic Acids and Derivatives). Chem. Publ. Co.,
New York, 1962. Vol. 4, p. 131 - 95.
- (14) - COUTTS, R. S. P.; WAILES, P. C. e KINGSTON, J. V. - Xan-
thates of Titanium III. Aust. J. Chem., 23, 469 - 73
(1970).
- (15) - TRIMNELL, D.; DOANE, W. M.; RUSSELL, C. R. and RIST, C.

- E. - Migration of thiolthiocarbonyl Groups of methyl α -D-glucopyranoside xanthates, Carbohyd. Res., 5, 166-75 (1967).
- (16) - WILLARD, J. J. e PACSU, E. - New Method of Removing Xanthate Groups from Carbohydrates. Chemical Structure of Methyl α -D-glucopyranoside Monoxanthate, J. Am. Chem. Soc., 82, 4347 - 50 (1960).
- (17) - VIAN, A e OCON, J. - "Elementos de Engenharia Química" (Operações básicas). Aguilar, Madrid, 1952, p. 259 - 65.
- (18) - SHAW, D. J. - "Introdução à química dos colóides e de superfícies" (tradução do original por Juergen H. Maar) Edgar Blücher, São Paulo, 1975, p. 94 - 95.
- (19) - BROWN, G.G. et all - "Operaciones básicas de la Ingeniería Química". Manuel Marin & Cia., Barcelona, 1955, p. 106 - 14.
- (20) - ADAMSON, A. W. - "Physical Chemistry of Surfaces", 3^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 464 - 74.
- (21) - SEPULVEDA, L. e CONTRERAS, S. - Decomposition of butyl dixanthogen in the presence of cationic micelles, Can. J. Chem., 54, 66 (1976).
- (22) - GARDNER, J. R. e WOODS, R. - An Electrochemical Investigation of Contact Angle and of Flotation in the Presence of Alkylxanthates. I-Platinum and Gold Surfaces, Aust. J. Chem., 27, 2139 - 48 (1974).
- (23) - GARDNER, J. R. e WOODS, R. - An Electrochemical Investigation of Contact Angle and of Flotation in the Pre-

sence of Alkylxanthates. II-Galena and Pyrite Surfaces. Aust. J. Chem., 30, 981 - 91 (1977).

- (24) - HEYES, G. W. e TRAHAR, W. J., The natural flotability of Chalcopryrite, Int. J. Miner. Process., 4, 317 - 44 (1977).
- (25) - GLEMOBTSKII, A. V.; SHUBOV, L. Ya. e LIVSHITS, A. K., Selectivity of dialkylthionocarbamate action during sulfide flotation, UDK 622, 765, p. 11 - 14.
- (26) - DITTERT, L. W. e HIGUCHI, T. The Kinetics and mechanisms of the base catalyzed hydrolysis of organic carbamates and carbonates. Dissertation Abstr., 22, 1937 - 8 (1961).
- (27) - DITTERT, L. W. e HIGUCHI, T. - Rates of Hydrolysis of Carbamate and Carbonate Esters in Alkaline Solution, J. of Pharm. Sci., 52, 852 - 57 (1963).
- (28) - JANSSEN, M. J. - Thiolo, thiono and dithio acids and esters, In: PATAI, S. Ed. "The chemistry of carboxylic acids and esters". Interscience - Publishers, London, 1969. Cap 15, p. 734.
- (29) - CAMPBELL, P. e LAPINSKAS, B. A., - Aminolysis of Thionesters. J. Am. Chem. Soc., 99, 5378 - 83 (1977).
- (30) - FIESER, M. & FIESER, L. - "Reagents for Organic Synthesis". Wiley Interscience, New York, 1969. Vol. 2, p. 427 - 8.
- (31) - VOGEL, A. I. - "Química Orgânica: análise quantitativa" Ao livro técnico, Rio de Janeiro, 1971, Vol. 2, p. 533.

- (32) - DOUGLAS, I. B. e JOHNSON, T. B. - Interaction of chlorine with different types of organic sulfur compounds, J. Am. Chem. Soc., 60, 1486 - 9 (1938).
- (33) - LOBATO, J. R. B. - "Hidrólise de Ésteres Xânticos". Mestrado em Ciências - Departamento de Química, UFSC-Florianópolis, 1979, p. 21.
- (34) - VOGEL, A. I. - "Química Orgânica: análise orgânica qualitativa". Ao livro técnico, Rio de Janeiro, 1979, Vol. 3, p. 1010 - 11.
- (35) - PIPIRES, A. T. N. - Trabalhos não publicados, Universidade Federal de Santa Catarina.
- (36) - BEILSTEIN'S "Handbuch der organischen Chemie". Berlin, 1944. Vol. 6, p. 315.
- (37) - SOKOLOVSKY, M.; SADEH, T. e PATCHORNIK, A. - Nonenzymatic Cleavages of Peptide Chains at the Cysteine and Serine Residues through Their Conversion to Dehydroalanine (DHAL) II. The Specific Chemical Cleavage of Cysteinyl Peptides. J. Am. Chem. Soc., 86, 1212 - 17 (1964).
- (38) - KLUG, M. - Trabalhos não publicados. Universidade Federal de Santa Catarina.
- (39) - WEAST, R. C. - "Ed. Handbook of chemistry and physics". 53^a ed. Chemical Rubber, Cleveland, 1972 - 73, p. D-103 - 5.
- (40) - LANGE'S, "Handbook of Chemistry". 11^a ed. McGraw-Hill Book, New York, 1973.
- (41) - HUMERES, J. J. E. - Projeto "Química e Aplicações de Com

postos derivados do sulfeto de carbono (Relatório final), UFSC, Florianópolis, Vol. I, 4 - 34 (1980).

- (42) - ALDER, R. W.; BAKER, R. e BROWN, J. M. - "Mechanism in Organic Chemistry". London. John Wiley & Sons Ltda. 1971, p. 328 - 32.
- (43) - INGOLD, C. K. - "Structure and Mechanism in Organic Chemistry". Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 753 - 82.
- (44) - GOULD, E. S. - "Mechanism and Structure in Organic Chemistry". Holt, Rinehart and Winston, New York, 1959, p. 314 - 25.
- (45) - KREEVOY, M. M.; HARPER, E. T.; DUVALL, R. E.; WILGUS, H. S.; III, and DITSCH, L. T. - Inductive Effects on the Acid Dissociation Constants of Mercaptans. J. Am. Chem. Soc., 82, 4899 (1960).
- (46) - JAFFÉ, H. H. - Reexamination of the Hammett Equation, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
- (47) - RITCHIE C. D. and SAGER, W. F. Critical analysis of application of structure - reactivity relationships. Progr. Phys. Org. Chem., 2, 323 (1964).
- (48) - ALDER, R. W.; BAKER, R. e BROWN, J. M. - "Mechanism in Organic Chemistry". Wiley - Interscience, London, 1971, p. 28 - 39.
- (49) - JENCKS, W. P. e REGENSTEIN, J. - Ionization Constants of Acids and Bases Physical and Chemical Data in Handbook of Biochemistry.

- (50) - CHAPMAN, N. B. & SHORTER, J. - "Advances in Linear Free Energy Relationships". Plenum Press, London and New York, 1972, p. 45.
- (51) - LEFFLER, J. E. e GRUNWALD, E. - "Rates and Equilibria of Organic Reactions". John Wiley & Sons, New York, 1963, Cap. 7.
- (52) - JENCKS, D. A. & JENCKS, W. P., On the characterization of transition states by structure - Reactivity Coefficients. J. Am. Chem. Soc., 99, 7948 (1977).
- (53) - JENCKS, W. P e GILCHRIST, M. - Nonlinear Structure - Reactivity Correlations. The Reactivity of Nucleophilic Reagents Toward Esters. J. Am. Chem. Soc., 90, 2622 (1968).
- (54) - LEFFLER, J. E. e GRUNWALD, E. - "Rates and Equilibria of Organic Reactions". John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 187 - 91.
- (55) - BENDER, M. L. - "Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins". John Wiley and Sons, New York, 1971, p. 40.
- (56) - COETZEE, J. F. e RITCHIE, C. D. - "Solute - Solvent Interactions". Marcel Dekker Ltda., New York e London, 1969, p. 434 - 9.
- (57) - BUNNETT, J. F.; HAUSER, C. F. & NAHABEBEDIAN, K. V. - The relative thermodynamic affinities of hidroxide and thiophenoxide ions for carbon. J. Amer. Chem. Soc., 83, 305, 1961.

(58) - MCKINNON, D. M. e QUEEN, A. - Kinetics and Mechanism for the Hydrolysis of Chlorothionoformate and Chlorodithioformate Esters in Water and Aqueous Acetone. Can. J. Chem., 50, 1401 - 6 (1972).